



SKRIPSI

**UJI KOMPATIBILITAS MEMBRAN LAPIS GANDA
 $\text{NiO/La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 6428),
 $\text{NiO/La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 7328) dan
 $\text{NiO/La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM 73)**

**MUTYA SANDEI SAHASRIKIRANA
NRP 1413 100 011**

**Dosen Pembimbing
Hamzah Fansuri, M.Si., Ph.D.
Wahyu Prasetyo Utomo, S.Si., M.Si.**

**DEPARTEMEN KIMIA
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
SURABAYA
2017**



SCRIPT

COMPATIBILITY ASESSMENT OF DOUBLE LAYER MEMBRANES

$\text{NiO/La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 6428),
 $\text{NiO/La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 7328) and
 $\text{NiO/La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM 73)

MUTYA SANDEI SAHASRIKIRANA
NRP 1413 100 011

Supervisors
Hamzah Fansuri, Ph.D.
Wahyu Prasetyo Utomo, S.Si., M.Si.

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
Faculty of Mathematics and Natural Sciences
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
SURABAYA
2017

**UJI KOMPATIBILITAS MEMBRAN LAPIS GANDA
NiO/La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ} (LSCF 6428), NiO/La_{0,7}-
Sr_{0,3}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ} (LSCF 7328) DAN NiO/La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-δ} (LSM
73)**

SKRIPSI

Disusun sebagai syarat untuk memperoleh gelar
sarjana sains
pada program studi S-1 Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

**MUTYA SANDEI SAHASRIKIRANA
NRP. 1413 100 011**

**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN
ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017**

LEMBAR PENGESAHAN

UJI KOMPATIBILITAS MEMBRAN LAPIS GANDA

$\text{NiO/La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 6428),
 $\text{NiO/La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 7328) DAN
 $\text{NiO/La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM 73)

SKRIPSI

Oleh:

MUTYA SANDEI SAHASRIKIRANA
NRP 1413 100 011

Surabaya, 3 Agustus 2017
Menyetujui,

Dosen Pembimbing I

Dosen Pembimbing II



Hamzah Fansuri, M.Si., Ph.D.
NIP. 19691017 199412 1 001



Wahyu P. Utomo, S.Si., M.Si.
NIP. 19890908 201504 1 001

Mengetahui :

Kepala Departemen Kimia



Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc.
NIP. 19710516 199703 1 002

**UJI KOMPATIBILITAS MEMBRAN LAPIS GANDA
NiO/La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ} (LSCF 6428),
NiOLa_{0,7}Sr_{0,3}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ} (LSCF 7328), NiO/La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-δ}
(LSM 73)**

Nama : Mutya Sandei Sahasrikirana
NRP : 1413100011
Jurusan : Kimia
Pembimbing 1 : Hamzah Fansuri, S.Si., M.Si., Ph.D.
Pembimbing 2 : Wahyu Prasetyo Utomo, S.Si., M.Si.

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kesesuaian atau kompatibilitas antara muai panas perovskit La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ} (LSCF 6428), La_{0,7}Sr_{0,3}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ} (LSCF 7328) dan La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-δ} (LSM 73) dengan NiO untuk dijadikan membran lapis ganda NiO/LSCF 6428, NiO/LSCF 7328 dan NiO/LSM 73. Serbuk perovskit telah berhasil disintesis dengan metode *solid state*. Pembuatan membran lapis ganda NiO/LSCF 6328, NiO/LSCF 7328 dan NiO/LSM 73 dilakukan dengan metode *dry pressing*. Sebelumnya dilakukan pembuatan dan karakterisasi membran tunggal LSCF 6428, LSCF 7328, LSM 73 dan NiO. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa LSCF 7328 memiliki kerapatan tertinggi diikuti oleh LSM 73 dan LSCF 6428. Perbedaan kerapatan tersebut menyebabkan perbedaan pada kekerasan dan muai panas membran tunggalnya. Nilai koefisien muai panas LSCF 6428, LSCF 7328, LSM 73 dan NiO berturut-turut sebesar 22,155; 9,307; 10,135 dan 20,860 10⁻⁶.°C⁻¹. Perbedaan/ketidakseuaian nilai muai panas ini menyebabkan delaminasi/keretakan pada membran lapis ganda yang disiapkan dengan metode *dry pressing*. Oleh karena itu dilakukan penambahan agen perekat berupa amilum pada lapisan perovskit. Penambahan amilum ini berhasil menyebabkan NiO dapat melekat pada lapisan perovskit.

Kata kunci: Membran lapis ganda, La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ}, La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ}, NiO dan *Thermal Expansion Coefficient* (TEC).

COMPATIBILITY ASSESSMENT OF DOUBLE LAYER MEMBRANES NiO/La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF 6428), NiO/La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF 7328) AND NiO/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-δ} (LSM 73)

Name : Mutya Sandei Sahasrikirana
NRP : 1413100011
Department : Chemistry
Supervisor 1 : Hamzah Fansuri, S.Si., M.Si., Ph.D.
Supervisor 2 : Wahyu Prasetyo Utomo, S.Si., M.Si.

ABSTRACT

The aims of this research are to study compatibility assessment about thermal expansion behavior of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF 6428), La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF 7328), La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-δ} (LSM 73) and NiO to formed double layer membranes NiO/LSCF 6428, NiO/LSCF 7328 dan NiO/LSM 73. Perovskite powder was successfully synthesized by solid state reaction. Double layer membranes NiO/LSCF 6428, NiO/LSCF 7328 and NiO/LSM 73 were fabricated by dry pressing method. Forgoing, single layer membranes of LSCF 6428, LSCF 7328, LSM 73 and NiO were fabricated and characterized. The results showed that LSCF 7328 has the highest density then followed by LSM 73 and LSCF 6428. The difference of density of three single layer membranes also cause the different of hardness and thermal expansion behavior of the membranes. Thermal expansion coefficient (TEC) of LSCF 6428, LSCF 7328, LSM 73 and NiO were 22.155; 9.307; 10.135 and 20.860 10⁻⁶.°C⁻¹, respectively. The different/incompatibility of TEC caused delamination or cracking of double layer membranes prepared by dry pressing method. Therefore, the adhesive agent (starch) had to added on perovskite membrane. The addition of this starch succeeds in causing NiO to be attached to the perovskite layer.

Keywords: Double layer membrane, La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ}, La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ}, NiO and Thermal Expansion Coefficient (TEC).

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan ke hadirat Allah SWT karena atas rahmat, taufik dan hidayahnya sehingga tugas akhir berjudul: Uji Kompatibilitas Membran Lapis Ganda $\text{NiO/La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 6428), $\text{NiO/La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 7328), $\text{NiO/La}_{0,3}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM 73) dapat diselesaikan dengan baik. Tulisan ini tidak dapat terwujud tanpa bantuan, dukungan dan dorongan dari semua pihak. Untuk ini, penulis sangat berterima kasih kepada:

1. Hamzah Fansuri, S.Si, M.Si, Ph.D. dan Wahyu Prasetyo Utomo, S.Si., M.Si. selaku dosen pembimbing yang telah memberikan pengarahan bimbingan dan motivasi selama penyusunan tugas akhir ini.
2. Prof. Dr. Didik Prasetyoko selaku Ketua Jurusan Kimia yang telah memberikan fasilitas selama penyusunan tugas akhir ini.
3. Dr. Djoko Hartanto, M.Si. selaku Kepala Laboratorium Kimia Material dan Energi serta dosen wali yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan dalam pengambilan mata kuliah.
4. Ibu, Bapak, Kakak untuk dukungan dan do'a yang tanpa henti selama ini.
5. Para laboran dan analis laboratorium Teknik Material Metalurgi ITS, Teknik Sipil ITS, Terpadu Universitas Negeri Surabaya, Sentral Universitas Negeri Malang.
6. Teman-teman kelompok penelitian material penyimpan energi yang selalu memberi semangat dan saran.
7. Rifka Etriana, Luvita Endah D. P., Annisa Tria A., Zahrotun Nisa', Lia Harmelia, Hafizh Rifky Novaldi, teman-teman Anorthite, Ristek Gamma HIMKA, *volunteer* Sosial Masyarakat BEM ITS 2014, serta para senior yang memberikan semangat dan dukungan selama penyelesaian tugas akhir ini,

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa tugas akhir ini tidak lepas dari kekurangan. Oleh karena itu, penulis mengharapkan saran dan kritik yang membangun untuk dapat meningkatkan kualitas dan

perbaikan lebih lanjut. Semoga tugas akhir ini memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca. Amin.

Surabaya, 3 Agustus 2017
Penulis

DAFTAR ISI

ABSTRAK	v
KATA PENGANTAR.....	vii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR.....	xi
DAFTAR TABEL	xiv
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	3
1.3 Tujuan Penelitian.....	4
1.4 Manfaat Penelitian.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI	5
2.1 Oksida Perovskit.....	5
2.2 Mixed Ionic and Electronic Conducting Membrane (MIEC).....	7
2.2 Nikel Sebagai Katalis Oksidasi Parsial Metana.....	10
2.3 Metode Solid State.....	11
2.4 Metode Pembuatan Membran.....	12
2.5 Karakterisasi	14
2.5.1. Difraksi Sinar-X.....	14
2.5.2. SEM-EDX.....	18
2.5.3. Vicker's microhardness.....	23
2.5.4. Thermomechanical Analysis (TMA)	24
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	27

3.1	Alat dan Bahan	27
3.1.1.	Alat.....	27
3.1.2.	Bahan	27
3.1	Metodologi Penelitian.....	28
3.2.1	Sintesis Perovskit LSCF 6428, LSCF 7328, dan LSM 73.....	28
3.2.2	Pembuatan Membran Datar.....	29
3.2.3	Pengukuran Koefisien Muai Panas Dan Kekerasan Membran	32
BAB IV PEMBAHASAN		33
4.1	Sintesis Perovskit LSCF 6428, LSCF 7328, LSM 73 ..	33
4.2	Pembuatan Membran Tunggal Perovskit dan NiO	39
4.3	Pembuatan Membran Lapis Ganda NiO/perovksit dengan metode Dry Pressing	43
4.4	Pembuatan Membran Lapis Ganda Perovskit-NiO/Perovksit dengan metode Dry Pressing.....	47
4.5	Pembuatan Membran Lapis Ganda NiO/Perovksit dengan Penambahan Agen Perekat.....	49
BAB V KESIMPULAN		55
5.1	Kesimpulan.....	55
5.2	Saran	55
DAFTAR PUSTAKA.....		57

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1 Struktur perovskit ideal SrTiO_3 (Sunarso dkk., 2008)...	6
Gambar 2. 2 Berbagai mekanisme difusi kisi (a) melalui kekosongan (b) melalui sisi interstisial dan (c) mendorong atom tetangga (Sunarso dkk., 2008).....	7
Gambar 2.3 Membran keramik berdasarkan mekanisme konduksi (a) membran penghantar oksigen (b) MIEC (Sunarso dkk., 2008).	8
Gambar 2.4 Pembuatan membran asimetris $\text{SrCe}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}$ dengan metode dry pressing (Cheng dkk., 2005).	13
Gambar 2.5 Elektron dari kulit 1s terionisasi; elektron dari kulit 2p mengisi kekosongan elektron dari kulit 1s (■) kemudian melepas energi yang disebut sinar-X (West, 2014)...	14
Gambar 2.6 Ilustrasi Hukum Bragg (West, 2014).	15
Gambar 2.7 Ilustrasi eksperimen difraksi sinar-X (West, 2014).	16
Gambar 2.8 Difraktogram sinar-X LSCF 6428 pada berbagai suhu sinter (Zeng dkk., 2007).	17
Gambar 2.9 Difraktogram LSM 73 yang disintesis dengan metode mechanochemical dengan beberapa variasi waktu (Zhang dkk., 2000).	18
Gambar 2.10 Sinyal refleksi dan transmisi pada SEM (West, 2014).	19
Gambar 2.11 Prinsip SEM (West, 2014).	19
Gambar 2.12 Kedalaman yang ditembus oleh SE dan BSE (West, 2014).	20
Gambar 2.13 Ilustrasi proses yang terjadi saat elektron ditembakkan ke sampel (West, 2014).	21
Gambar 2.14 Distribusi unsur-unsur komposit LSCF 6428-SDC (Rahman dkk., 2012).	22
Gambar 2.15 Pengujian kekerasan dengan metode Vicker's Microhardness (Mittemeijer, 2010).	23
Gambar 2.16 Diagonal-diagonal permukaan padatan bekas indentasi (Mittemeijer, 2010).	24

Gambar 2.17 Sifat ekspansi suhu dari sampel LSCF pada berbagai metode (Nityanand dkk., 2011).....	25
Gambar 4.1 Serbuk oksida perovskit sebelum dikalsinasi (a) LSM 73, (b) LSCF 7328, (c) LSCF 6428.....	34
Gambar 4.2 Program suhu kalsinasi untuk tahap pertama dan tahap kedua.....	35
Gambar 4.3 Program suhu sintering.....	35
Gambar 4.4 Serbuk oksida perovskit yang telah disinter (a) LSCF 6428, (b) LSCF 7328, (c) LSM 73.....	36
Gambar 4.5 Difraktogram sinar-X: (a) LaCoO_3 standard dan difraktogram perovskit hasil sintesis (b) LSCF 6428, (c) LSCF 7328.....	37
Gambar 4.6 Difraktogram sinar-X: (a) LaMnO_3 standard dan (b) LSM 73 hasil sintesis.....	38
Gambar 4.7 Difraktogram oksida nikel: (a) NiO standard, difraktogram (b) NiO	38
Gambar 4.8 Uji tetesan air pada (a) LSCF 6428, (b) LSCF 7328, (c) LSM 73, menunjukkan bahwa air tidak meresap ke dalam membran.....	40
Gambar 4.9 Morfologi penampang melintang dari membran (a) LSCF 6428, (b) LSCF 7328, (c) LSM 73.....	41
Gambar 4.10 Morfologi penampang melintang pellet NiO	42
Gambar 4.11 Titik-titik uji vicker's microhrdness pada membran LSCF 6428, LSCF 7328, LSM 73.....	42
Gambar 4.12 Membran dua lapis (a) LSCF 6428/ NiO (sebelum disinter), (b) LSCF 7328/ NiO (sebelum disinter), (c) LSCF 6428/ NiO (sesudah disinter), (d) LSCF 7328/ NiO (sesudah disinter).	44
Gambar 4.13 Pola pemuaiian LSCF 6428, LSCF 7328, LSM 73 dan NiO	45
Gambar 4.14 Membran lapis ganda perovskit/campuran perovskit- NiO sebelum (atas) dan setelah disinter (bawah) (a) LSCF 6428/LSCF 6428- NiO (b) LSCF 7328/LSCF 7328- NiO (c) LSM 73/LSM 73- NiO	48

Gambar 4. 15 Persebaran unsur-unsur pada membran perovskit lapis ganda (a) LSCF 6428/LSCF 6428-NiO, (b) LSCF 7328/LSCF 7328-NiO dan (c) LSM 73/LSM 73-NiO. Anak panah menunjukkan persebaran NiO pada.....	49
Gambar 4.16 Membran perovskit yang terlapis NiO sebelum dan sesudah disinter (kiri-kanan) (a) LSCF 6428, (b) LSCF 7328, (c) LSM 73.....	51
Gambar 4.17 Difraktogram: (a) LSCF 6428 – NiO, (b) LSCF 6428, (c) NiO.	52
Gambar 4.18 Persebaran unsur-unsur pada membran-membran perovskit terlapis NiO (a) LSCF 6428, (b) LSCF 7328, (c) LSM 73. Tanda kotak dan anak panah menunjukkan persebaran NiO.....	53

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Rata-rata nilai TEC pada berbagai rentang suhu untuk LSCF 6482 yang disintesis dengan berbagai metode (Nityanand dkk., 2011).	26
Tabel 3.1 Massa padatan oksida logam untuk membuat 25 gram perovskit LSCF 6428 dan 25 gram perovskit LSCF 7328.	28
Tabel 3.2 Massa padatan oksida logam untuk membuat 25 gram perovskit LSM 73.	28
Tabel 4.1 Tabel penyusutan ukuran membran perovskit.	40
Tabel 4.2 Kekerasan membran lapis tunggal LSCF 6428, LSCF 7328, LSM 73.	43
Tabel 4.3 Nilai TEC pada LSCF 6428, LSCF 7328, LSM 73 dan NiO pada berbagai rentang suhu.	46

BAB I

PENDAHULUAN

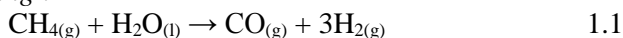
1.1 Latar Belakang

Kebutuhan akan minyak bumi sebagai sumber energi saat ini dan di masa mendatang akan semakin meningkat, sedangkan penemuan cadangan sumber minyak bumi semakin berkurang. Bahkan ada pula yang meramalkan bahwa cadangan minyak bumi akan habis dalam waktu 10-15 tahun mendatang (Sulistyo dkk., 2009). Hal tersebut dapat menyebabkan terjadinya krisis energi yang harus segera diantisipasi, yakni dengan mengembangkan bahan bakar minyak bumi.

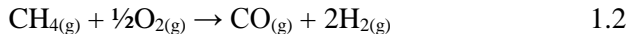
Gas alam merupakan sumber hidrokarbon yang dapat digunakan sebagai pengganti bahan bakar dari minyak bumi. Komponen utama gas alam yaitu metana atau CH_4 dapat digunakan secara langsung sebagai bahan bakar maupun dikonversi terlebih dahulu menjadi *syngas* ($\text{CO} + \text{H}_2$) yang selanjutnya diubah menjadi bahan bakar cair melalui metode tertentu (Dong dkk., 2001 dan Roseno dkk., 2016). Karena wujudnya adalah gas, penggunaannya secara langsung tidak sepraktis bahan bakar minyak sehingga konversi metana menjadi bahan bakar cair (proses *gas to liquid*) merupakan pilihan yang masuk akal dalam rangka penyediaan bahan bakar cair pengganti bahan bakar dari minyak bumi.

Konversi metana menjadi *syngas* dapat dilakukan melalui proses *steam reforming* atau oksidasi parsial. Proses *steam reforming* adalah proses endotermis yang membutuhkan energi sebesar $206,16 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (Luo dkk., 2010). Oleh karena itu proses *steam reforming* membutuhkan energi yang besar dan biaya yang tinggi. Di lain pihak, oksidasi parsial metana (OPM) merupakan proses eksotermis yang menghasilkan energi -36 kJ.mol^{-1} (Babakhani dkk., 2012). Selain itu, rasio CO dan H_2 yang dihasilkan pada proses *steam reforming* dan OPM berbeda sebagaimana ditunjukkan pada reaksi berikut:

Steam reforming :



Oksidasi Parsial Metana :



Persamaan (1.1) dan (1.2) menunjukkan bahwa perbandingan CO dan H₂ pada reaksi oksidasi parsial metana adalah 1:2. Rasio tersebut merupakan rasio yang pas untuk pengolahan *syngas* menjadi metanol melalui reaksi Fischer-Tropsch. Selain itu, proses oksidasi parsial metana tidak membutuhkan biaya yang tinggi karena prosesnya berlangsung secara eksotermal (Babakhani dkk., 2012; Meng dkk., 2015 dan Rui dkk., 2008).

Oksidasi parsial metana memerlukan kontrol jumlah oksigen yang direaksikan. Oksigen berlebih akan menyebabkan oksidasi sempurna metana menjadi CO₂ dan H₂ sedangkan jika terlalu sedikit maka konversinya rendah atau hanya dapat membentuk jelaga (kokas/*coke*). Pengaturan jumlah oksigen yang tepat tersebut dapat dilakukan dengan menggunakan membran rapat penghantar ion oksigen sekaligus penghantar elektron (*mixed ionic and electronic conducting* /MIEC).

Membran perovskit La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ} (LSCF) memiliki sifat MIEC dan mempunyai stabilitas yang bagus dalam reaksi OPM. Membran perovskit LSCF dilaporkan dapat digunakan untuk proses reaksi OPM dalam jangka waktu hingga 3000 jam (Schlehuber dkk., 2010). LSCF juga menunjukkan aktivitas yang cukup tinggi pada reaksi oksidasi metana (Scott dkk., 2002). Begitu juga dengan membran dari perovskit La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-δ} (LSM) yang umumnya digunakan sebagai katalis dan *Solid Oxide Fuel Cell* (SOFC). Walaupun aktivitas katalitiknya lebih rendah, LSM mempunyai kestabilan yang tinggi pada lingkungan oksidan (Moriche dkk., 2014, Zhang dkk., 2000). Kekurangan utama membran perovskit berbasis lanthanum ini adalah fluks permeasi oksigennya rendah sehingga diperlukan suatu upaya untuk meningkatkan fluks permeasi oksigennya. Salah satu caranya adalah dengan penambahan katalis.

Yacou dkk. (2015) telah meneliti bahwa pelapisan Pd pada membran LSCF dapat meningkatkan fluks oksigen. Selain itu, katalis logam mulia seperti Ir pada Al₂O₃ dan Rh pada Al₂O₃ (Mark dkk., 1996) serta TiO₂ (Zhang dkk., 1996), β-Mo₂C dan WC (Claridge dkk.,

1998) telah digunakan untuk konversi metana menjadi *syngas*. Namun, katalis logam mulia tersebut harganya sangat mahal dan ketersediaannya sangat terbatas. Alternatif katalis selain logam mulia adalah katalis nikel. Katalis nikel mempunyai harga yang jauh lebih murah daripada katalis logam mulia (Prabhu dkk., 1999 dan Wang dkk., 2014). Selain itu, nikel oksida (NiO) juga dapat meningkatkan konduktivitas dari membran MIEC serta mempunyai kestabilan dan aktivitas yang tinggi (Colomer dkk., 2015 dan Yang dkk., 2010).

Berdasarkan hasil-hasil penelitian yang telah diuraikan, dapat dilakukan suatu penelitian mengenai membran perovskit $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 6428), $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 7328), $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM 73) berbentuk lempeng yang dilapisi oleh katalis nikel oksida agar meningkatkan kinerja dari membran tersebut. Membran dua lapis yang berbentuk lempeng dibuat dengan metode *dry pressing*. Metode *dry pressing* dapat menghasilkan membran yang kompak (Utomo, 2014) namun, membran dua lapis yang dibuat dari material yang berbeda ini perlu diketahui kompatibilitasnya agar membran tidak mengalami delaminasi saat diaplikasikan pada reaksi OPM yang mana reaksi ini berlangsung pada suhu 850-1000 °C (Babakhani dkk., 2012) sehingga perlu diketahui kemampuan termal dari material perovskit dan katalis NiO

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan uraian di atas maka dapat diketahui bahwa fluks permeabilitas oksigen dari membran oksida perovskit $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta}$ dapat ditingkatkan dengan cara menambahkan lapisan katalis nikel oksida. Membran dua lapis tersebut diharapkan tidak mengalami delaminasi pada saat reaksi OPM berlangsung yang umumnya dilakukan pada suhu tinggi yaitu mulai dari 850 sampai dengan 1000 °C (Babakhani dkk., 2012). Delaminasi dapat terjadi akibat adanya perbedaan laju pemuatan yang cukup besar antara perovskit dengan nikel oksida yang melapisinya. Oleh karena itu perlu dilakukan kajian mengenai koefisien muai panas dari masing-masing perovskit dan katalis NiO untuk mengetahui kecocokan antara kedua material tersebut yang

dirancang untuk digunakan dalam sistem katalis membran dengan fluks permeasi oksigen yang tinggi.

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui kesesuaian termal antara perovskit LSCF 6428-NiO, LSCF 7328-NiO, dan LSM 73-NiO pada suhu 850-1000 °C melalui pengukuran nilai koefisien muai panas masing-masing bahan.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini menghasilkan informasi mengenai kesesuaian termal antara dua material yang berbeda yaitu perovskit LSCF 6428-NiO, LSCF 7328-NiO dan LSM 73-NiO. NiO dapat membantu meningkatkan konduktivitas dari membran MIEC serta mempunyai kestabilan dan aktivitas yang tinggi (Colomer dkk., 2015 dan Yang dkk., 2010). Hasil tersebut dapat digunakan sebagai acuan dalam pembuatan membran dua lapis dengan material yang berbeda sehingga membran tersebut dapat digunakan untuk reaksi OPM yang berlangsung pada suhu 850-1000 °C.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI

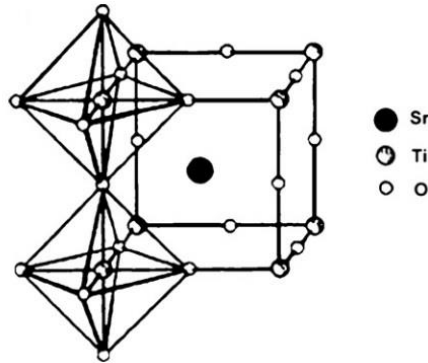
2.1 Oksida Perovskit

Perovskit adalah mineral yang mempunyai struktur yang sama dengan CaTiO_3 yang ditemukan oleh Gustav Rose pada tahun 1830-an. Istilah *perovskite* diambil sebagai penghargaan untuk ahli geologi yang berasal dari Rusia yaitu, Count Lev Aleksevich von Perovski. Secara umum, oksida perovskit mempunyai struktur kristal ABO_3 yang mana kation-kation dengan jari-jari ionik yang besar mengisi sisi A sedangkan kation-kation dengan jari-jari yang lebih kecil mengisi sisi B (Tanaka dkk., 2001). Kation B dapat berupa ion dari golongan logam transisi yang bisa membentuk koordinasi oktahedral. Struktur perovskit ditentukan oleh ukuran relatif kation A dan B dan jumlah muatan kedua kation tersebut sama dengan enam (Ismunandar, 2006).

Perovskit dalam bentuk umum didefinisikan sebagai kelompok mineral yang mempunyai struktur seperti CaTiO_3 . Struktur perovskit memenuhi faktor toleransi (t) pada persamaan Goldschmidt yang ditunjukkan pada persamaan 2.1 sebagai berikut:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad 2.1$$

dengan rentang nilai toleransi diantara 0,8 sampai 1, yang mana R_A adalah jari-jari kation pada sisi A dan R_B adalah jari-jari kation pada sisi B. Perovskit yang ideal ditunjukkan oleh Gambar 2.1, yang menunjukkan perovskit SrTiO_3 , yang mana atom-atom Ti terletak pada pojok -pojok kubus dan atom-atom Sr terletak di pusat kubus, sementara atom-atom oksigen terletak di pusat-pusat rusuk kubus mengarah ke pembentukan dari oktahedral TiO_6 secara tiga dimensi. Struktur oktahedral ini menunjukkan sudut 90° dan enam ikatan Ti-O yang sama. Setiap atom Sr dikelilingi dengan dua belas atom oksigen yang mempunyai jarak yang sama. Perovskit yang ideal mempunyai rumus koordinasi dari $\text{Sr}^{\text{XII}}\text{Ti}^{\text{VI}}\text{O}_3$ dan diwakili oleh rumus komposisi $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ (atau mungkin $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$ atau $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$) (Sunarso dkk., 2008).

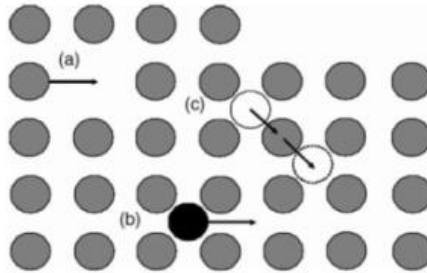


Gambar 2. 1 Struktur perovskit ideal SrTiO_3 (Sunarso dkk., 2008).

Ion-ion A maupun B pada oksida perovskit dapat disubstitui secara parsial oleh ion-ion sejenis ketika masih dalam batasan faktor toleransi. Substitusi dilakukan dengan tujuan untuk meningkatkan sifat dari oksida perovskit yang disesuaikan dengan keinginan penggunaannya. Substitusi parsial ini dapat mempengaruhi struktur kristal dari oksidasi perovskit, selain itu juga dapat menghasilkan kekosongan oksigen dalam strukturnya. Pada Gambar 2.2. diperlihatkan skema kekosongan anion oksigen. Kekosongan oksigen pada permukaan dapat berperan dalam sisi aktif pada absorpsi dan disosiasi oksigen molekular. Kekosongan ini nantinya akan berpindah secara spontan dengan cara yang sesuai, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.2. Berdasarkan sifat tersebut, maka perovskit dapat digunakan pada berbagai aplikasi bidang kimia maupun fisika (Mundschau dkk., 2008). Proses oksidasi dari oksida perovskit yang memiliki mobilitas dan fluks oksigen yang tinggi mengakibatkan oksida perovskit memiliki aktivitas dan selektivitas yang baik jika digunakan sebagai katalis dalam reaksi perubahan metana menjadi *syngas* (Wei dkk., 2008).

Kekosongan oksigen, yang dihasilkan selama reaksi oksidasi katalitik, dapat diisi lagi dengan regenerasi dari oksida perovskit. Regenerasi lanjutan membentuk operasi siklik untuk mengubah metana menjadi *syngas* secara langsung. Pada perovskit ABO_3 ,

aktivitas katalitik dan konduktivitas ionik dapat dimodifikasi dengan substitusi parsial pada sisi-A dan sisi-B (Morales dkk., 2014).



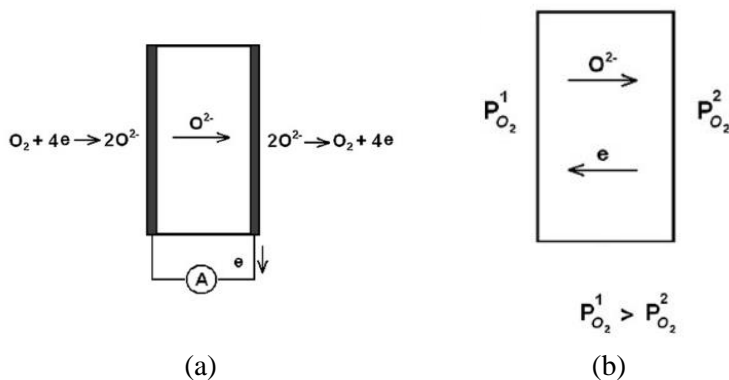
Gambar 2. 2 Berbagai mekanisme difusi kisi (a) melalui kekosongan (b) melalui sisi interstisial dan (c) mendorong atom tetangga (Sunarso dkk., 2008).

2.2 Mixed Ionic and Electronic Conducting Membrane (MIEC)

Mixed ionic and electronic conducting membrane (MIEC) adalah salah satu jenis membran yang dapat digunakan pada proses konversi gas alam, seperti konversi metana menjadi bahan bakar cair melalui oksidasi parsial metana. Kemampuan untuk mengubah gas alam disebabkan oleh kekosongan dari ion oksigen pada kisi kristal membran, sehingga memungkinkan ion oksigen berdifusi untuk mengisi kekosongan oksigen. Pada aplikasi MIEC, membran yang terbentuk harus rapat. Oksigen yang terdifusi hanya dalam bentuk ionnya (O^{2-}), tidak dalam bentuk molekulnya (O_2) sehingga, jumlah oksigen yang direaksikan dapat diatur dengan tepat (Fansuri dkk., 2017).

Pada proses pemisahan oksigen, terdapat dua jenis membran yang digunakan yaitu membran penghantar oksigen dan membran penghantar elektron dan oksigen (MIEC). Oksigen memerlukan gaya dorong untuk menembus membran. Gaya dorong ini dapat terjadi dari perbedaan potensial listrik atau perbedaan potensial kimia (seperti, tekanan parsial komponen gas). Ketika oksigen dialirkan dalam bentuk ion, terdapat fluks elektron yang secara serempak dari berlawanan arah mengimbangi muatan fluks oksigen. Pada beberapa

material yang hanya menyediakan konduktivitas ionik, dibutuhkan elektroda untuk aliran elektron (Gambar 2.3 a) sedangkan MIEC tidak membutuhkan elektroda untuk mengoperasikannya walaupun membutuhkan perbedaan tekanan oksigen pada kedua sisi dari membran (Gambar 2.3 b). Diantara banyak struktur pada membran yang ada, membran yang menunjukkan sifat permeasi oksigen yang paling baik adalah membran yang mempunyai struktur perovskit. (Sunarso dkk., 2008). Membran perovskit merupakan membran yang berasal dari campuran oksida logam yang telah membentuk oksida perovskit. Membran perovskit umumnya adalah membran rapat tanpa pori dimana perpindahan oksigennya terjadi melalui kisi kristal. (Balachandran dkk, 1995).



Gambar 2.3 Membran keramik berdasarkan mekanisme konduksi (a) membran penghantar oksigen (b) MIEC (Sunarso dkk., 2008).

Membran keramik terdiri dari 2 tipe yaitu membran simetris (satu lapisan rapat) dan membran asimetris (lapisan rapat dan berpori). Kedua jenis membran ini dapat digunakan untuk reaksi oksidasi, khususnya oksidasi parsial metana menjadi *syngas* (Zhang dkk, 2008). Pemisahan gas yang terjadi pada membran tidak hanya membutuhkan membran yang rapat tetapi juga membran yang tipis. Hal ini

dikarenakan laju reaksi yang berlangsung spontan sehingga membran yang tipis menjadikan reaksi akan semakin cepat (Bhave, 1991).

Membran keramik berbasis oksida perovskit LaCoO_3 yang disubstitusi oleh Sr dan Fe pada sisi A dan B membentuk membran perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF). Membran keramik LSCF mempunyai fluks permeasi yang relatif tinggi pada suhu tinggi. Membran keramik LSCF juga mempunyai konduktivitas yang tinggi pada suhu yang tidak terlalu tinggi. Pada penelitian yang telah dilakukan, semakin banyak Sr yang menyubstitusi sisi A, semakin meningkatkan pembentukan kekosongan oksigennya. Oksida La-Sr-Co-Fe telah banyak digunakan untuk membran permeasi oksigen. Membran LSCF dapat digunakan pada proses pemisahan oksigen dari udara untuk menghasilkan oksigen yang murni. Hal itu dikarenakan tingginya konduktivitas ion oksigen pada membran LSCF (Jin dkk., 2016, Scott dkk., 2002).

Perovskit LaCoO_3 sulit untuk tereduksi dan sangat mudah untuk dikembalikan menjadi keadaan teroksidasi. LaCoO_3 merupakan perovskit yang stabil, sehingga LaCoO_3 bukan prekursor yang cocok sebagai katalis berpendukung logam, karena partikel-partikel logam akan cenderung kembali untuk kembali ke fase perovskit (Al-Sayari, 2013). Dai dkk. (2009) menyatakan bahwa perovskit $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$ yang merupakan turunan dari LaCoO_3 yang tersubstitusi Sr dan Fe, dapat menghasilkan *syngas* ketika CH_4 dialirkan kepadanya meskipun dalam keadaan tanpa suplai oksidan. Oksigen yang dibutuhkan untuk pembentukan CO (CO adalah komponen dari *syngas*) dari metana, disuplai oleh kisi perovskit. Pada suhu 900°C , konversi CH_4 telah mencapai lebih dari 80% dengan selektivitas CO mencapai 100%. Sayangnya, setelah digunakan untuk 16 kali reaksi, selektivitas perovskit $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_3$ terhadap CO mengalami penurunan yang sangat drastis walaupun konversi CH_4 -nya tetap tinggi konstan. Analisis struktur dari perovskit sebelum dan sesudah reaksi menyatakan bahwa struktur perovskit berubah karena proses OPM dan membentuk fase baru.

Begitu pula dengan membran perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ yang berbasis dari perovskit LaMnO_3 . LSM mempunyai stabilitas yang

tinggi pada lingkungan oksidan dan suhu tinggi (Moriche dkk., 2014). Selain itu, LSM juga memiliki konduktivitas elektronik yang baik dan aktivitas katalitik yang tinggi (Marinsek, 2008) sedangkan konduktivitas ionik pada LSM bergantung pada kekosongan oksigen pada kisi oksigen. Kekosongan oksigen pada LSM dapat terjadi karena: (a) adanya substitusi La^{3+} oleh Sr^{2+} dan (b) reduksi parsial dari Mn^{4+} menjadi Mn^{3+} atau Mn^{3+} menjadi Mn^{2+} (Li, 2014).

2.2 Nikel Sebagai Katalis Oksidasi Parsial Metana

Pada reaksi oksidasi parsial metana, rasio H_2/CO yang dihasilkan adalah 2:1. Rasio tersebut merupakan rasio yang dibutuhkan untuk sintesis metanol. Disamping kelebihan OPM, terdapat beberapa kekurangan diantaranya adalah terbentuknya *hot spot* pada proses reaksi yang menimbulkan masalah keselamatan. Masalah lainnya dari sisi ekonomis yaitu mengenai kebutuhan oksigen murni yang membutuhkan biaya yang tinggi. Oleh karena itu, digunakan suatu material yang sangat reaktif untuk proses OPM yaitu logam-logam mulia seperti Pt, Ru, Rh, Ir dan logam-logam transisi seperti Ni, Fe, Co. Logam-logam mulia mempunyai aktivitas yang sangat tinggi dan lebih tahan terhadap pembentukan kokas selama proses OPM namun, kelimpahannya yang rendah dan harganya yang mahal menjadi penyebab utama yang menjadi hambatan untuk penggunaan logam mulia sebagai katalis pada reaksi OPM. Logam transisi saat ini lebih disukai daripada logam mulia mengingat harganya yang lebih murah dan kelimpahannya di alam jauh lebih besar daripada logam-logam mulia.

Nikel merupakan logam transisi yang aktivitas katalitiknya dapat dibandingkan dengan logam-logam mulia (Singha dkk., 2017). Harganya yang murah dan ketersediaannya yang melimpah membuat Ni sesuai untuk digunakan pada aktivasi metana (Pantelo dkk., 2016; Singha dkk., 2017). Katalis nikel merupakan katalis yang menjajikan untuk reaksi OPM karena mempunyai kinerja katalitik yang baik. Dalam dunia industri, katalis nikel lebih disukai karena harganya tidak terlalu mahal dibandingkan dengan logam mulia (Pruksawan dkk., 2016). Harga Pt lebih mahal 30.000 kali dibandingkan dengan Ni.

Logam-logam mulia lainnya seperti Pd, Ir dan Ru lebih murah dibandingkan dengan Pt, namun, Pd, Ir dan Ru tetap lebih mahal dibandingkan dengan Ni (Al-Sayari, 2013).

Wu dkk. (2011) melaporkan pembuatan membran keramik serat berongga dua lapis yang terdiri dari tiga komponen yaitu, zirkonia terstabilkan yttria, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ dan NiO yang dicampur dengan dengan polimer pengikat. Membran keramik yang dihasilkan dengan metode ekstruksi yang dilanjutkan dengan kalsinasi menunjukkan kekuatan mekanik yang baik. Uji aktivitas menunjukkan bahwa konversi CH_4 dan selektivitas CO menjadi lebih tinggi dibandingkan dengan LSM sendiri. Sayangnya, rasio H_2/CO mengikuti kecenderungan yang berkebalikan yang diduga terjadi karena naiknya laju permeasi oksigen. Kokas (*coke*) juga terbentuk pada katalis membran keramik tersebut dan sangat membahayakan membran, namun aktivitas katalitik membran dapat dengan mudah dipulihkan dengan mengubah aliran reaksi dan gas penyapu secara periodik.

Hidrogen pada hasil OPM yang terbentuk karena disosiasi metana pada permukaan nikel dapat mereduksi kembali spesi nikel yang teroksidasi menjadi bentuk logamnya. Semakin kecil ukuran partikel dari nikel, semakin mudah untuk proses oksidasi parsial dengan menghasilkan hidrogen (selama proses katalisis) dan lebih sesuai untuk reaksi OPM (Singha dkk., 2017).

2.3 Metode Solid State

Metode *solid state* adalah metode yang paling konvensional untuk sintesis keramik. Metode ini dilakukan dengan pencampuran serbuk-serbuk oksida, karbonat atau garam yang kemudian dipanaskan pada suhu tinggi yaitu sekitar $1200\text{ }^\circ\text{C}$ yang disebut dengan proses sintering. Proses sintering biasanya dilakukan selama 8 hingga 24 jam agar kation-kation penyusun keramik dapat bergerak melalui batas butiran kristal untuk membentuk struktur perovskit (Segal, 1997).

Reaksi *solid state* merupakan metode yang sederhana untuk membuat serbuk yang terbentuk menjadi pellet atau bentuk lain yang kemudian dipanaskan di dalam *furnace* dalam waktu yang lama.

Namun, metode ini menghasilkan homogenitas yang rendah walaupun reaktan-reaktannya dapat tercampur dengan baik pada tingkat masing-masing partikel (dalam skala $1\text{ }\mu\text{m}$ atau 10^{-3} mm). Prekursor yang dipilih harus akurat dalam stoikiometri, murni dan reaktif. Untuk sintesis oksida, dapat digunakan reagen seperti karbonat, asetat atau nitrat, karena material-material ini dapat terdekomposisi pada tahap awal rekasi saat pemanasan. Tahap dekomposisi ini dapat menurunkan secara signifikan ukuran partikel dari reagen, meningkatkan luas permukaan dan meningkatkan reaktifitas potensial.

Pada reaksi *solid state*, hal penting yang dilakukan yaitu membuat partikel-partikel tercampur. Hal ini dilakukan dengan meningkatkan luas permukaan dari reaktan. Sampel tersebut kemudian dicampur dan diaduk. Hal ini dapat dilakukan secara manual yaitu menggunakan mortar dan alu atau menggunakan *ball mill* yang mana campuran dari reaktan diletakkan di dalam wadah dan diberi sejumlah bola (contoh: bola yang terbuat dari agat). Kemudian wadah diputar dalam waktu tertentu sehingga reaktan-reaktan tersebut tercampur menggunakan *ball mill*. Adanya tumbukan antara bola-bola dan reaktan dapat mengurangi rata-rata ukuran partikel dari reaktan. Untuk memudahkan pencampuran, ditambahkan cairan seperti air atau cairan organik yang kemudian dihilangkan dengan pemanasan pada tahap akhir pencampuran.

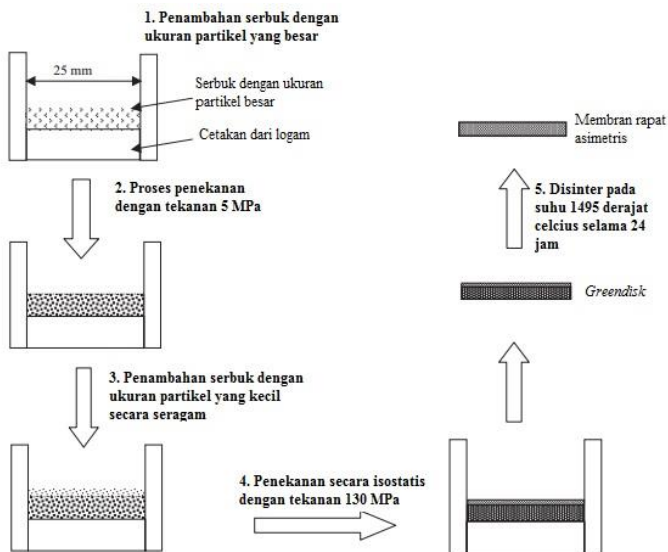
Pengaturan pemanasan, seperti kalsinasi, dilakukan agar (a) menghasilkan dekomposisi yang halus dari berbagai reagen garam oksida, (b) menghindari pelelehan dan khususnya menguapnya reagen, (c) menerapkan suhu yang dapat membuat reagen bereaksi secara bersamaan dalam waktu tertentu (12-24 jam) (West, 2014).

2.4 Metode Pembuatan Membran

Uniaxial Pressing adalah salah satu metode yang paling banyak digunakan dalam pembuatan membran keramik. Pada metode ini, dilakukan *dry pressing* untuk membuat membran keramik (Kaiser dan Lutz, 2011). *Dry pressing* mempunyai keuntungan yaitu proses fabrikasinya yang mudah dan harga yang relatif murah untuk sintesis membran keramik penghantar ion dan oksigen untuk pemisahan gas

(Cheng dkk., 2005). Umumnya, kelembaban dari sampel yang ditekan adalah sekitar dari 3% massa dan seringkali sampel tidak lembab. Membran keramik mentah (*greendisc*) yang diproduksi dengan metode ini mempunyai kerapatan yang tinggi dan mempunyai kekuatan yang baik sehingga lebih aman dan mudah untuk perlakuannya walaupun dalam ukuran yang besar (Kaiser dan Lutz, 2011).

Pada Gambar 2.4 ditunjukkan proses *dry pressing* pada pembuatan membran asimetris $\text{SrCe}_{0,95}\text{Tm}_{0,05}$ (SCT) dengan lapisan rapat dan berpori yang dilakukan oleh Cheng dkk. (2005). Pembuatan membran asimetris ini dilakukan dengan pengontrolan ukuran partikel dari serbuk SCT. Ketebalan dari lapisan rapat dikontrol dengan variasi jumlah dari serbuk yang digunakan pada lapisan atas. Sehingga pada saat digunakan untuk aplikasi permeasi hidrogen, fluks permeasi hidrogen akan meningkat dengan mengurangi ketebalan dari membran.



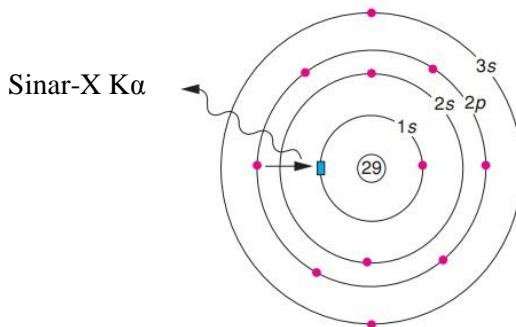
Gambar 2.4 Pembuatan membran asimetris $\text{SrCe}_{0,95}\text{Tm}_{0,05}$ dengan metode *dry pressing* (Cheng dkk., 2005).

2.5 Karakterisasi

2.5.1. Difraksi Sinar-X

Difraksi sinar-X digunakan untuk menentukan fase kristal dari suatu material. Sinar-X adalah radiasi elektromagnetik yang mempunyai panjang gelombang pada orde 10^{-10} m. Pada difraksi sinar-X, sinar-X dihasilkan ketika elektron, yang dihasilkan dari filamen tungsten (W), dipercepat terhadap anoda dengan beda potensial yang tinggi, yaitu sekitar 30 kV. Elektron yang mempunyai energi tinggi mengenai logam target (biasanya logam target adalah Cu). Energi elektron dengan beda potensial 30 kV cukup tinggi untuk mengionisasi beberapa elektron Cu 1s (dari kulit K) (Gambar 2.5). Elektron dari orbital yang paling luar (2p atau 3p) kemudian turun untuk mengisi kekosongan dari kulit 1s dan energi yang dilepas saat terjadi transisi elektron disebut merupakan foton sinar-X.

Energi yang dihasilkan dari transisi elektron mempunyai nilai yang pasti dan spektrum dari karakteristik sinar-X terbentuk. Untuk Cu, transisi 2p ke 1s, disebut $K\alpha$, mempunyai panjang gelombang $1,5418 \text{ \AA}$ dan transisi 3p ke 1s, $K\beta$, mempunyai panjang gelombang $1,3299 \text{ \AA}$.



Gambar 2.5 Elektron dari kulit 1s terionisasi; elektron dari kulit 2p mengisi kekosongan elektron dari kulit 1s (■) kemudian melepaskan energi yang disebut sinar-X (West, 2014).

Berdasarkan pendekatan hukum Bragg untuk menganalisis dari difraksi sinar-X adalah dengan menganggap kristal yang disusun dalam bidang. Beberapa sinar-X direfleksikan dengan sudut yang sama dengan sinar datang. Penurunan dari hukum Bragg seperti ditunjukkan pada Gambar 2.6. Dua sinar, 1 dan 2, dipantulkan dari bidang yang sejajar, yaitu bidang A dan B. Sinar 2-2' melalui jarak xyz yang lebih panjang dibandingkan dengan sinar 1-1'. Jarak tegak lurus antara bidang yang sejajar, d , dan sudut datang, θ , berhubungan dengan jarak xy , seperti yang ditunjukkan Persamaan 2.2 – 2.5:

$$xy = yz = d \sin \theta \quad 2.2$$

sehingga,

$$xyz = 2 d \sin \theta \quad 2.3$$

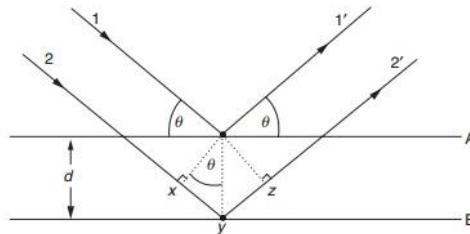
namun

$$xyz = n\lambda \quad 2.4$$

sehingga,

$$2 d \sin \theta = n\lambda \quad 2.5$$

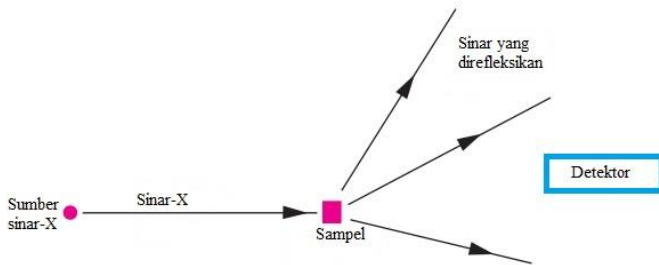
Persamaan 2.5 disebut dengan Hukum Bragg di mana $n = 1, 2, 3, \dots$ dan seterusnya.



Gambar 2.6 Ilustrasi Hukum Bragg (West, 2014).

Dalam praktiknya, difraksi sinar-X membutuhkan sumber sinar-X, sampel yang akan dianalisis dan sebuah detektor seperti yang ditampilkan pada Gambar 2.7 sehingga, tiga variabel yang menentukan dalam analisis menggunakan difraksi sinar-X adalah:

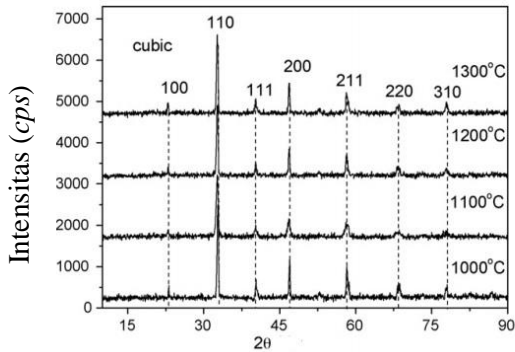
- (a) Radiasi – monokromatik atau panjang gelombang variabel
- (b) Sampel – kristal tunggal, serbuk atau padatan
- (c) Detektor – penghitung radiasi



Gambar 2.7 Ilustrasi eksperimen difraksi sinar-X (West, 2014).
(West, 2014).

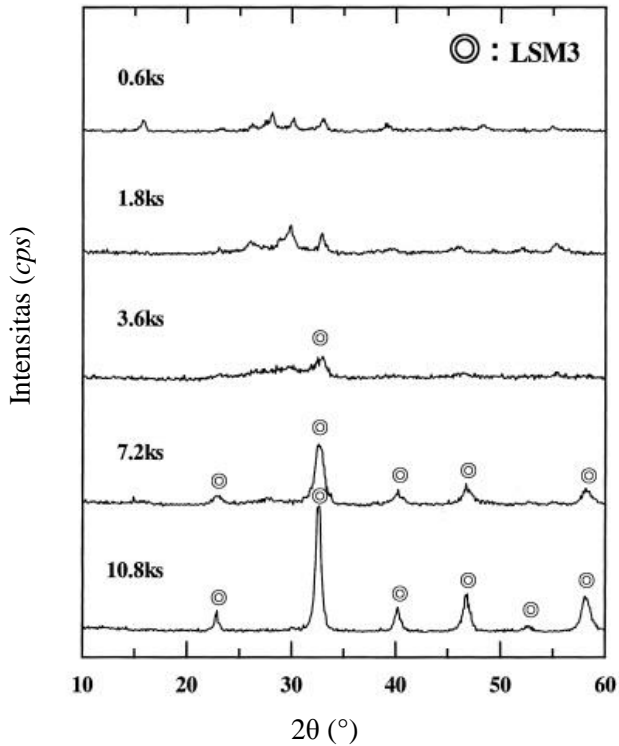
Contoh aplikasi difraksi sinar-X untuk karakterisasi oksida perovskit dapat dilihat pada kristal $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ (LSCF 6428) yang disintesis dengan metode EDTA-sitrat. Oksida perovskit tersebut digunakan sebagai membran penghantar oksigen.

Analisis difraksi sinar-X dilakukan untuk menentukan fase kristal LSCF 6428. Gambar 2.8 adalah difraktogram dari perovskit oksida perovskit tersebut yang disinter pada suhu 1000, 1100, 1200, 1300 °C selama 5 jam yang semuanya menunjukkan pola difraksi khas kristal bersimetri kubus. Struktur oksida perovskit ideal adalah kubus dan pada Gambar 2.8 tidak terlihat adanya fase lainnya walaupun oksida perovskit tersebut disinter pada suhu yang berbeda-beda (Zeng dkk., 2007).



Gambar 2.8 Difraktogram sinar-X LSCF 6428 pada berbagai suhu sinter (Zeng dkk., 2007).

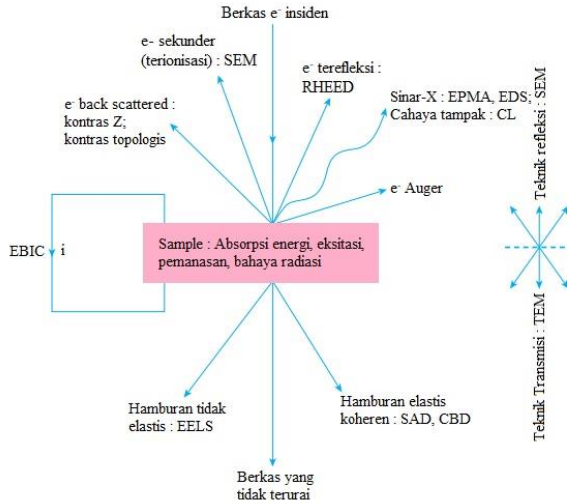
Contoh aplikasi difraksi sinar-X lainnya ditunjukkan oleh Gambar 2.9 yaitu difraktogram sinar X dari oksida perovskit $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSM 73) yang disintesis dengan metode *mechanochemical* (penggerusan yang mampu menghasilkan reaksi kimia). Difraktogram perovskit LSM 73 menunjukkan bahwa semakin lama waktu penggerusan, semakin tinggi puncak-puncak difraksi khas oksida perovskit. Selain itu, jika waktu pengadukan semakin lama maka semakin banyak dan sempurna struktur oksida perovskit yang terbentuk. (Zhang dkk., 2000).



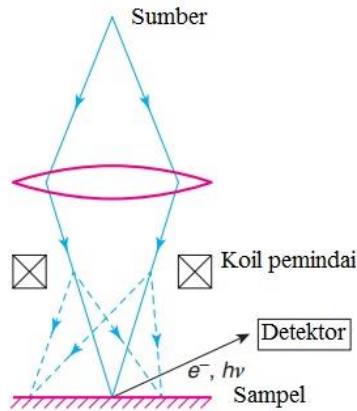
Gambar 2.9 Difraktogram LSM 73 yang disintesis dengan metode *mechanochemical* dengan beberapa variasi waktu (Zhang dkk., 2000).

2.5.2. SEM-EDX

Dalam SEM, elektron dari *elektron gun*, yang dipercepat dengan energi 5-50 keV, difokuskan pada titik kecil berdiameter 50-500 Å pada permukaan sampel (Gambar 2.10 dan Gambar 2.11). Selanjutnya, berkas elektron tersebut memindai permukaan sampel yang setiap titiknya serupa dengan bercak pada layar televisi; gambar/foto sampel diperoleh dari pengumpulan seluruh berkas elektron yang memindai permukaan sampel.



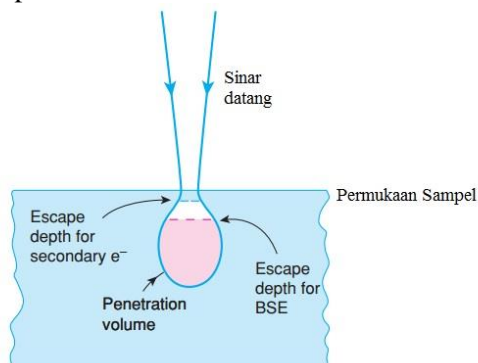
Gambar 2.10 Sinyal refleksi dan transmisi pada SEM (West, 2014).



Gambar 2.11 Prinsip SEM (West, 2014).

Berkas elektron biasanya mampu menembus sampel sampai kedalaman 1 μm , tergantung kepada tegangan pemercepat yang digunakan. Semakin tinggi tegangan pemercepatnya, semakin dalam pula penetrasi elektron ke dalam permukaan sampel. Gambar 2.12

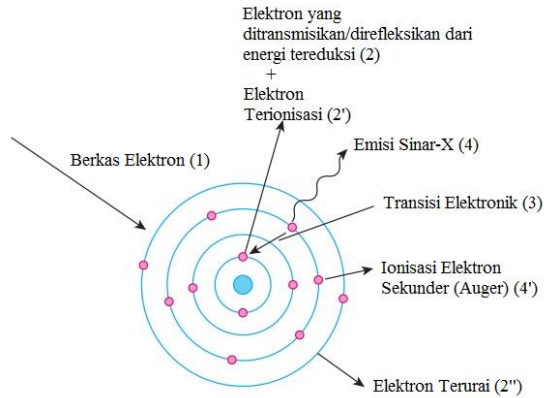
menunjukkan kedalaman berkas elektron yang dapat menembus permukaan sampel.



Gambar 2.12 Kedalaman yang ditembus oleh SE dan BSE (West, 2014).

Gambar SEM diperoleh dari interaksi antara berkas elektron terfokus dengan permukaan sampel. Untuk mendapatkan foto SEM, ada dua jenis interaksi yang dapat digunakan untuk menghasilkan gambar yaitu *Secondary Electron* (SE) dan *Back-Scattered Electron* (BSE). Interaksi SE digunakan untuk menghasilkan foto permukaan sampel dengan resolusi tinggi sedangkan interaksi BSE digunakan untuk mendapatkan gambar dengan kontras yang jelas atas bagian dari permukaan sampel yang tersusun oleh atom-atom dengan massa atom relatif (Ar) berbeda. Interaksi lainnya yang dapat digunakan untuk mengkarakterisasi material telah disajikan pada Gambar 2.10.

Saat penembakan elektron pada sampel dalam SEM, partikel dan radiasi dengan rentang energi yang lebar, yang keluar dari sejumlah proses bisa dideteksi (Gambar 2.13 dan Gambar 2.10). Termasuk juga elektron sekunder yang keluar dari proses absorpsi dan re-emisi; elektron *back-scattered*, dengan sedikit kehilangan energi; elektron yang disebarkan secara atau yang diuraikan; elektron Auger dengan energi khas; sinar X, karakteristik dan radiasi putih (atau Bremsstrahlung); dan cahaya tampak.

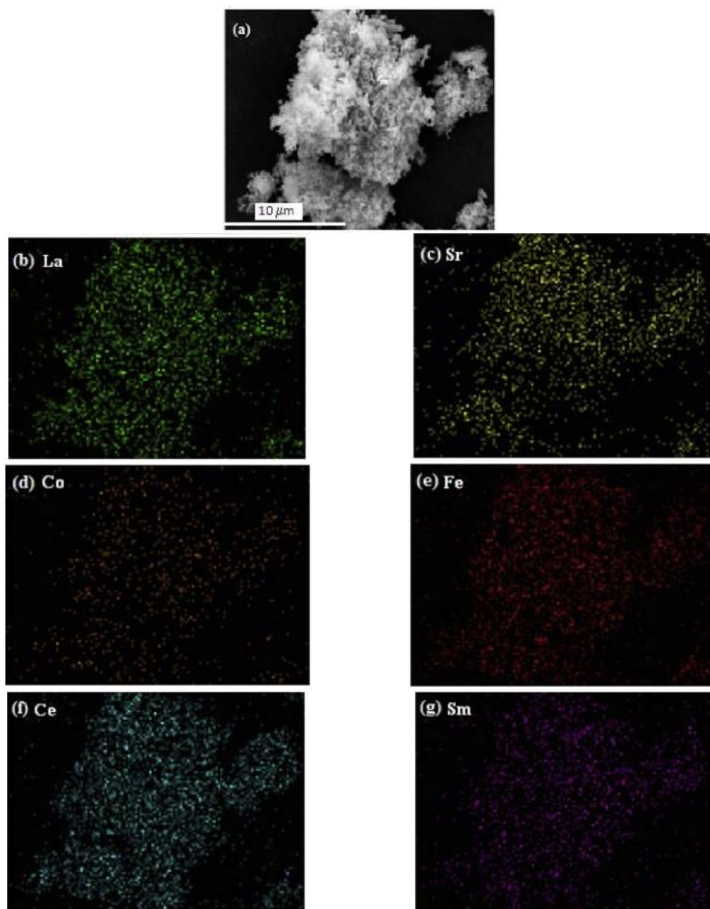


Gambar 2.13 Ilustrasi proses yang terjadi saat elektron ditembakkan ke sampel (West, 2014).

Interaksi lain yang biasa digunakan untuk analisis material adalah yang menghasilkan sinar X. Energi kinetik dari berkas elektron terfokus cukup tinggi untuk dapat mengeksitasi elektron pada kulit atom yang lebih dekat ke intinya. Sebagai akibat eksitasi tersebut maka elektron pada kulit yang lebih luar akan menempati kekosongan elektron yang terdapat pada kulit yang lebih dalam sambil memancarkan sinar-X spesifik. Panjang gelombang sinar-X sangat bergantung perbedaan energi pada transisi elektron di kulit yang lebih dekat ke inti atom dan nomor atomnya. Interaksi ini dideteksi menggunakan berbagai metoda dan salah satunya adalah menggunakan detektor EDX (*Energy Dispersive X-ray*) untuk mendeteksi energi (panjang gelombang) sinar X yang dipancarkan oleh sampel untuk menentukan jenis atom yang ada beserta intensitasnya untuk menentukan jumlah relatif atom-atom penyusunnya.

Analisis SEM-EDX dari katoda komposit LSCF 6428-SDC (*stronsium doped ceria*) yang dilakukan oleh Rahman dkk. (2012). Gambar 2.14 menunjukkan foto SEM dan SEM-EDX dari LSCF 6428-SDC yang disintesis dengan metode *solid state* menunjukkan hasil yang baik di mana *ball milling* campuran preaksi dilakukan

selama 24 jam agar serbuk tercampur sempurna. Selain itu, pada Gambar 2.14 juga terlihat bahwa komposit LSCF 6428-SDCC yang dikalsinasi pada suhu 750 °C dan dapat dilihat bahwa seluruh unsur komposit LSCF 6428-SDC terdistribusi secara merata.



Gambar 2.14 Distribusi unsur-unsur komposit LSCF 6428-SDC (Rahman dkk., 2012).

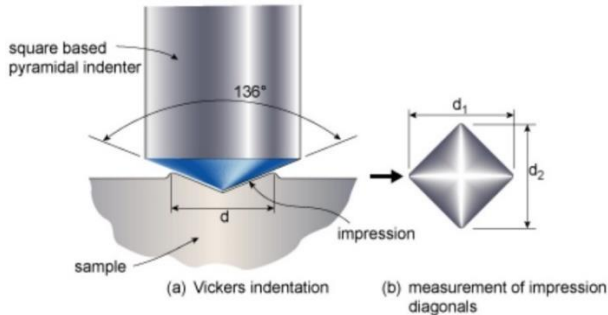
2.5.3. *Vicker's microhardness*

Vicker's microhardness dilakukan untuk menguji kekerasan membran. Teknik ini dilakukan dengan indenter intan yang kecil dan mempunyai geometri berbentuk piramida yang ditekankan ke sampel yang diuji. Kedalaman lubang hasil indentasi diukur berdasarkan panjang diagonal d_1 dan d_2 yang dapat dilihat pada Gambar 2.15 berikut. Nilai kekerasan vicker's (HV) didefinisikan sebagai hasil bagi gaya uji yang diberikan (P), yaitu ≤ 1 kgf terhadap luas bekas indentasi L^2 seperti pada persamaan 2.6 .

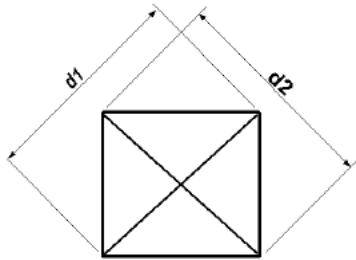
$$HV = 1,854 \frac{P}{L^2} \quad 2.6$$

(Mittemeijer, 2010)

Luas bekas indentasi dihitung dari hasil kali panjang diagonal-diagonal yang terbentuk pada bekas indentasi sebagaimana Gambar 2.16.



Gambar 2.15 Pengujian kekerasan dengan metode *Vicker's Microhardness* (Mittemeijer, 2010).



Gambar 2.16 Diagonal-diagonal permukaan padatan bekas indentasi (Mittemeijer, 2010).

2.5.4. Thermomechanical Analysis (TMA)

Thermomechanical Analysis (TMA) adalah instrumen pengukur pertambahan panjang akibat pemuaian yang disebabkan proses fisika maupun kimia yang diberikan pada sampel. TMA digunakan pada senyawa pada yang rapat. Koefisien muai panas (α) didefinisikan sebagai perubahan dimensi atau ukuran terhadap suhu pada tekanan konstan. Koefisien muai panas mempunyai rumus sebagai berikut:

$$\alpha = \frac{dL}{L_0} \frac{1}{dT} \quad 2.7$$

dimana α adalah koefisien muai panas ($^{\circ}\text{C}^{-1}$ atau K^{-1}), dL adalah perubahan tebal (μm), L_0 adalah tebal awal (μm) dan dT adalah perubahan suhu ($^{\circ}\text{C}$ atau K) (West, 2014).

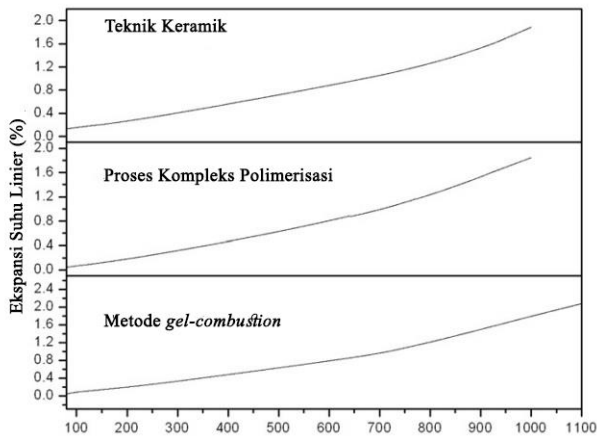
Koefisien ekspansi termal didapatkan dari perhitungan matematis perubahan ukuran partikel terhadap suhu, yaitu perubahan fraksional dalam ukuran perderajat perubahan suhu pada tekanan konstan. Zat yang memuai pada tingkat yang sama dalam segala arah disebut isotropik.

Cuplikan berbentuk padat cenderung mempertahankan bentuknya saat mengalami ekspansi termal. Ekspansi termal akan berkurang dengan meningkatnya energi ikatan yang memiliki efek pada kekerasan zat padat. Maka, semakin keras bahan cenderung memiliki ekspansi termal yang lebih rendah (Mabruroh dan Fansuri, 2012). Pada bahan padatan energi ikat antar atom penyusunnya sangat tinggi

sehingga cenderung mempertahankan bentuknya ketika mengalami ekspansi termal. Semakin tinggi energi ikat antar atom-atom maka semakin besar nilai kekerasannya dan cenderung semakin rendah nilai ekspansi termalnya (Huang dkk., 2010).

Nityanand (2011) melaporkan hasil ekspansi termal pada sintesis LSCF dengan tiga metode berbeda. Gambar 2.16 menunjukkan kurva ekspansi termal terbentuk dari 2 garis lurus. Perubahan pada kemiringan terjadi pada rentang suhu tinggi.

Nilai ekspansi termal yang dihasilkan dari Gambar 2.16, dapat dilihat pada Tabel 2.1. Perubahan pada gradien yang didapatkan menunjukkan kekosongan kisi oksigen dan adanya perubahan formasi oksigen. Reduksi termal kation B dari kation bervalensi tinggi yaitu Co^{4+} dan Fe^{4+} menjadi bervalensi lebih rendah yaitu Co^{3+} dan Fe^{3+} untuk menetralkan stabilitas elektron. Perubahan valensi juga diikuti dengan penambahan jari-jari ion untuk reduksi Co^{4+} (0,067 nm) menjadi Co^{3+} (0,075 nm) (Nityanand dkk., 2011).



Gambar 2.17 Sifat ekspansi suhu dari sampel LSCF pada berbagai metode (Nityanand dkk., 2011).

Tabel 2.1 Rata-rata nilai TEC pada berbagai rentang suhu untuk LSCF 6482 yang disintesis dengan berbagai metode (Nityanand dkk., 2011).

Metode Sintesis	Rentang Suhu ($^{\circ}\text{C}$)	Rata-rata TEC (10^{-6} K^{-1})
Teknik Keramik	100-700	14,97
	100-1000	19,19
	700-1000	27,70
Proses Komplek Polimerisasi	100-700	15,38
	100-1000	19,76
	700-1000	28,54
Metode <i>Gel-Combustion</i>	100-650	14,31
	100-1000	18,98
	800-1300	27,01

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian ini dibagi dalam empat tahap. Tahap pertama yaitu sintesis perovskit LSCF 6428, LSCF 7328, dan LSM 73. Tahap kedua yaitu pembuatan membran tunggal perovskit LSCF 6428, LSCF 7328, LSM 73 dan katalis NiO. Selanjutnya tahap ketiga adalah pembuatan membran lapis ganda NiO/perovskit dengan metode *dry pressing*. Tahap keempat yaitu pembuatan membran lapis ganda perovskite-NiO/perovskit dengan metode *dry pressing*. Tahap terakhir yaitu pembuatan membran lapis ganda NiO/Perovskit dengan penambahan agen perekat.

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1. Alat

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini meliputi peralatan sintesis perovskit, peralatan karakterisasi, serta peralatan pengujian koefisien muai panas dan peralatan pengujian kekerasan.

Sintesis dan karakterisasi perovskit NiO/LSCF 6428, NiO/LSCF 7328 dan NiO/LSM 73 menggunakan beberapa peralatan yaitu neraca analitik, kaca arloji, spatula, *ball mill*, ayakan dengan ukuran 400 mesh, krusibel porselin, oven, *furnace*, pompa hidraulik, cetakan pellet berdiameter 13 mm, difraktometer sinar-X (XRD JEOL JDX-3530) di Laboratorium Divisi Karakterisasi Material Jurusan Material dan Metalurgi ITS dan *Scanning Electron Microscope* (Zeiss EVO tipe MA 10) di Laboratorium Energi ITS.

Koefisien muai panas perovskit NiO/LSCF 6428, NiO/LSCF 7328 dan NiO/LSM 73 diukur dengan *Thermomechanical Analysis* (TMA/SDTA 840 Mettler Toledo) sedangkan kekerasan perovskit diuji dengan *Microhardness Vicker* (Mitutoyo MH-210).

3.1.2. Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah oksida lantanum (La_2O_3) (Merck, 99,5%), stronsium karbonat (SrCO_3) (Merck, 99,0%), oksida besi (Fe_2O_3) (Merck, 97%), oksida kobalt

(Co₃O₄) (Aldrich, 99,5%), mangan karbonat (MnCO₃), oksida nikel (NiO), dan metanol.

3.1 Metodologi Penelitian

3.2.1 Sintesis Perovskit LSCF 6428, LSCF 7328, dan LSM 73.

Sintesis perovskit LSCF 6428, LSCF 7328, dan LSM 73 dilakukan dengan metode *solid state*. Seluruh serbuk reaktan yang akan digunakan terlebih dahulu dikeringkan dalam oven dengan suhu 105 °C selama 1 jam. Serbuk-serbuk tersebut kemudian disimpan di dalam desikator selama 24 jam. Serbuk reaktan kemudian ditimbang sesuai dengan jumlah stoikiometrinya sebagaimana ditampilkan pada Tabel 3.1 dan Tabel 3.2. Setelah ditimbang, serbuk dimasukkan ke dalam wadah *ball mill*, kemudian ditambahkan metanol sebagai pendispersi. Campuran tersebut diaduk dengan *ball mill* selama 2 jam dengan kecepatan 200 rpm.

Tabel 3.1 Massa padatan oksida logam untuk membuat 25 gram perovskit LSCF 6428 dan 25 gram perovskit LSCF 7328.

Jenis Perovskit	Massa padatan oksida/carbonat logam (gram)			
	La ₂ O ₃	SrCO ₃	Co ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃
LSCF 6428	10,9673	6,6348	1,8005	7,16344
LSCF 7328	12,5079	4,8570	1,7601	7,0025

Tabel 3.2 Massa padatan oksida logam untuk membuat 25 gram perovskit LSM 73.

Jenis Perovskit	Massa padatan logam (gram)		
	La ₂ O ₃	SrCO ₃	MnCO ₃
LSM 73	12,5869	4,8877	12,6939

Campuran reaktan tersebut dikalsinasi menggunakan *furnace* dengan kenaikan suhu 3 °C.menit⁻¹ dengan penahanan suhu 400 °C selama 1 jam kemudian kalsinasi dilanjutkan hingga suhu 890 °C selama 2 jam. Kalsinasi diulangi untuk yang kedua kalinya dengan metode yang sama. Pada setiap selesai kalsinasi, campuran reaktan tersebut digerus menggunakan mortar selama 15 menit. Campuran

reaktan yang telah dikalsinasi selanjutnya disinter pada suhu 1000 °C selama 2 jam dengan kenaikan suhu 20 °C.menit⁻¹. Setelah sintering, serbuk yang dihasilkan kemudian digerus kembali menggunakan mortar selama 15 menit. Produk yang telah selesai disinter ini disebut serbuk oksida perovskit. Serbuk oksida perovskit kemudian diayak menggunakan ayakan dengan ukuran 400 mesh dan dicetak menjadi bentuk pellet.

Serbuk oksida perovskit dan NiO kemudian dikarakterisasi menggunakan difraksi sinar-X di Jurusan Material dan Metalurgi ITS. Serbuk oksida perovskit dan serbuk NiO diletakkan pada sel difraksi (*sample holder*) yang disinari dengan sinar CuK α (1,54056 Å). Data difraksi diambil pada rentang sudut 2 θ antara 5° sampai 85° tiap 0,02°.detik⁻¹. Pola difraktogram yang didapat kemudian dicocokkan dengan PDF (*Powder Diffraction File*) yang didapatkan dari JCPDS (*Join Committee on Powder Diffraction Standard*) tahun 2011.

3.2.2 Pembuatan Membran Datar

3.2.2.1 Pembuatan Membran Lapis Tunggal Perovskit LSCF 6428, LSCF 7328, LSM 73 dan NiO

Serbuk oksida perovskit dan serbuk yang telah dikarakterisasi dicetak menjadi bentuk pellet (*disc*) dengan metode *dry pressing* dengan cetakan yang berdiameter 13 mm.

Pada membran lapis tunggal perovskit dan NiO masing-masing sebanyak 0,93 gram serbuk perovskit dimasukkan ke dalam cetakan dan ditekan dengan tekanan 8 ton selama 15 menit. Setelah itu *greendisc* yang telah terbentuk dikeluarkan dari cetakan. Membran-membran tersebut disinter pada suhu 1250 °C selama 2 jam dengan kenaikan suhu 3 °C.menit⁻¹.

3.2.2.2 Pembuatan Membran Lapis Ganda NiO/Perovskit dengan Metode Dry Pressing

Pada membran lapis ganda ini dibuat dua lapisan berbeda. Lapisan dasar merupakan perovskit, sedangkan lapisan atas berupa campuran NiO. Membran lapis ganda NiO/perovskit dibuat dengan metode *dry pressing* sama seperti pencetakan membran lapis tunggal, namun

dengan dua kali proses penekanan karena adanya dua lapisan membran yang akan dibentuk yakni perovskit dan NiO. Perbandingan massa perovskit dan NiO secara berturut-turut adalah 7:3. Serbuk perovskit ditimbang sebanyak 0,651 gram. Sedangkan, serbuk NiO ditimbang sebanyak 0,279 gram. Kemudian serbuk perovskit dimasukkan ke dalam cetakan dan ditekan dengan tekanan 4 ton. Cetakan dibuka dan serbuk NiO ditambahkan kedalam cetakan tadi. Selanjutnya cetakan kembali ditekan dengan tekanan 6 ton. Setelah itu, *greendisc* yang terbentuk dikeluarkan dari cetakan. *Greendisc* tersebut disinter pada suhu 1250 °C selama 2 jam dengan kenaikan suhu 3 °C.menit⁻¹.

3.2.2.3 Pembuatan Membran Lapis Ganda Perovskit-NiO/Perovskit dengan metode *dry pressing*

Lapisan dasar membran ini merupakan perovskit, sedangkan lapisan atas berupa campuran perovskit dan NiO. Perbandingan massa antara lapisan dasar dan lapisan atas adalah 7:3. Sedangkan pada lapisan atas yang berupa campuran dari perovskit dan NiO, perbandingan perovskit dan NiO yang digunakan adalah 1:1. Pada lapisan perovskit, ditimbang 0,651 gram serbuk perovskit. Kemudian untuk lapisan campuran perovskit-NiO, masing-masing sebanyak 0,1395 gram serbuk NiO dan perovskit ditimbang lalu kedua serbuk itu dicampurkan. Pencetakan membran juga dilakukan dengan menggunakan metode *dry pressing*. Mulanya serbuk perovskit dimasukkan ke dalam cetakan. Kemudian serbuk diratakan dan sedikit ditekan dengan cetakan tersebut. Setelah serbuk perovskit rata, dimasukkan serbuk campuran perovskit-NiO. Kemudian ditekan dengan tekanan 6 ton selama 10 menit dengan pompa hidraulik. Selanjutnya *green disc* yang telah terbentuk disinter pada suhu 1250°C dengan laju kenaikan suhu 3 °C.menit⁻¹.

3.2.2.4 Pembuatan Membran Lapis Ganda NiO/Perovskit dengan Penambahan Agen Perekat

Membran lapis ganda perovskit yang terlapisi NiO dibuat dengan menyiapkan terlebih dahulu lapisan dasar perovskit (membran tunggal

dalam bentuk pellet). Selanjutnya, dilakukan pelapisan NiO pada salah satu permukaan membran dengan bantuan amilum sebagai agen perekat. Lapisan dasar perovskit dibuat dengan menimbang sebanyak 0,93 gram serbuk perovskit. Kemudian serbuk perovskit dimasukkan ke dalam cetakan pellet dan ditekan dengan tekanan 6 ton selama 15 menit. Setelah itu *greendisc* dikeluarkan dari cetakan. *Greendisc* selanjutnya disinter pada suhu 1250 °C selama 2 jam dengan kenaikan suhu 5 °C.menit⁻¹.

Sementara itu, agen perekat dibuat dari amilum (kanji). Amilum ditimbang sebanyak 0,5 gram kemudian ditambahkan dengan aqua DM sebanyak 2 mL dan diaduk hingga rata. Campuran tersebut dimasukkan ke dalam 3 mL aqua DM yang telah mendidih. Sisa-sisa amilum yang masih tertinggal dalam wadah dicuci dengan 1 mL aqua DM. Larutan amilum diaduk hingga tercampur homogen. Sebanyak 1 gram serbuk NiO selanjutnya dimasukkan ke dalam campuran polimer pengikat dan diaduk hingga homogen.

Campuran amilum dan NiO tersebut kemudian dioleskan diatas permukaan membran perovskit. Selanjutnya, membran tersebut disinter pada suhu 800 °C selama 2 jam dengan kenaikan suhu 2 °C.menit⁻¹.

Membran yang dihasilkan diuji kerapatannya dengan uji tetesan air. Air ditetaskan dengan pipet tetes diatas permukaan membran. Air yang tidak meresap ke dalam membran dalam jangka waktu 15 menit menunjukkan bahwa membran telah rapat.

Membran yang telah disinter kemudian diamati permukaan dan penampang lintangnya dengan *Scanning Electron Microscope* (SEM Zeiss EVO tipe MA 10) yang dilengkapi dengan Energy Dispersive X-ray (EDX) di Laboratorium Energi LPPM ITS. Membran diletakkan pada *sample holder* yang telah dilapisi *carbon tape*. *Sample holder* kemudian dimasukkan ke dalam *sputter coating* untuk dilapisi dengan emas-paladium. Kemudian dilakukan analisis morfologi membran.

3.2.3 Pengukuran Koefisien Muai Panas Dan Kekerasan Membran

Koefisien muai panas dari membran lapis tunggal perovskit dan lapis ganda NiO/perovskit diukur menggunakan *Thermomechanical Analysis* (TMA/SDTA 840 Mettler Toledo) di Laboratorium Energi LPPM ITS. Pengukuran koefisien muai panas dilakukan dengan atmosfer udara pada rentang suhu 400-1000 °C dengan kenaikan suhu 5 °C.menit⁻¹.

Pengujian kekerasan membrane lapis tunggal dan lapis ganda dilakukan dengan metode *Vicker's Microhardness* di Laboratorium Energi LPPM ITS. Pada analisis ini sampel ditekan dengan indentor intan yang berbentuk seperti piramida. Gaya tekan yang diberikan adalah 0,5 kgf dengan lama penahan 10 detik yang dilakukan pada lima titik.

BAB IV PEMBAHASAN

Pembahasan pada penelitian ini meliputi sintesis oksida perovskit dan katalis NiO, pembuatan membran lapis tunggal perovskit dan NiO, pembuatan membran lapis ganda perovskit/NiO, uji kekerasan membran perovskit.

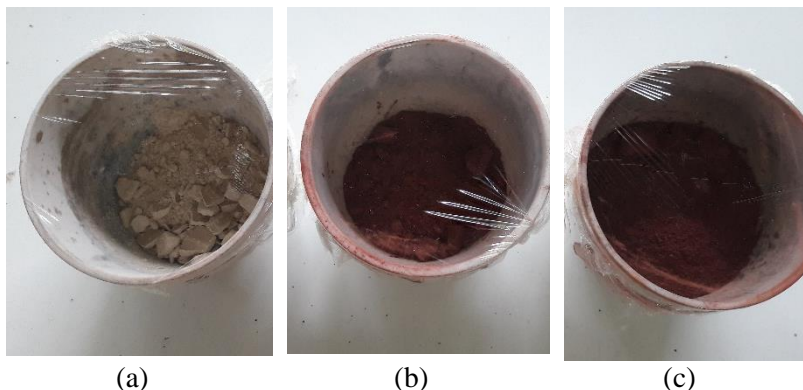
4.1 Sintesis Perovskit LSCF 6428, LSCF 7328, LSM 73

Sintesis perovskit LSCF 6428, LSCF 7328, LSM 73 dilakukan dengan metode *solid state* seperti yang dilakukan oleh Nurherdiana dkk. (2017). Metode *solid state* dipilih karena hasil sintesisnya mendekati jumlah yang diinginkan dan tingginya kristalinitas oksida perovskit yang dihasilkan. Kristalinitas yang tinggi diperlukan untuk mengurangi hambatan pada batas butiran ketika oksida perovskit tersebut dibuat menjadi membran penghantar ion oksigen sehingga laju difusi ion oksigen pada membran lebih optimal.

Bahan-bahan yang digunakan yaitu La_2O_3 yang sebagai sumber La^{2+} , SrCO_3 sebagai sumber Sr^{2+} , Co_3O_4 sebagai sumber Co^{2+} , Fe_2O_3 sebagai sumber Fe^{3+} , dan MnCO_3 sebagai sumber Mn^{2+} . Bahan-bahan yang digunakan dikeringkan di dalam oven pada suhu 105°C selama 1 jam. Hal ini bertujuan agar kandungan air yang ada pada bahan-bahan tersebut dapat hilang. Bahan-bahan tersebut kemudian dimasukkan ke dalam desikator hingga suhu dari bahan-bahan tersebut mencapai suhu kamar. Prekursor tersebut kemudian ditimbang sesuai dengan jumlah yang ditampilkan pada Tabel 3.1.

Prekursor-prekursor yang telah ditimbang kemudian dimasukkan ke dalam wadah *ball-mill*. Setelah itu metanol ditambahkan sebagai pendispersi agar semua bahan mudah tercampur. Metanol merupakan zat organik yang bersifat volatil dan polar sehingga metanol tidak akan merubah struktur perovskit (Maulidah dkk., 2011). Campuran prekursor dan metanol selanjutnya diaduk di dalam *ball mill* dengan kecepatan 200 rpm selama 2 jam untuk mendapatkan campuran yang homogen. Setelah pengadukan, campuran selanjutnya dipanaskan di atas *hot plate* dengan suhu 80°C untuk menghilangkan metanol

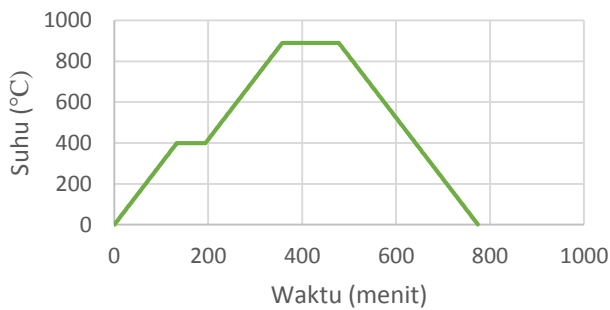
sehingga diperoleh serbuk sebagaimana ditampilkan pada Gambar 4.1.



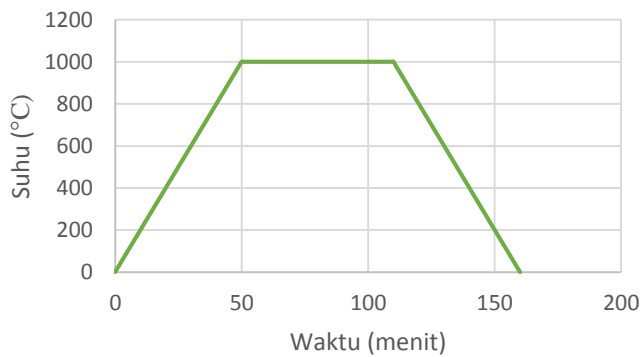
Gambar 4.1 Serbuk oksida perovskit sebelum dikalsinasi (a) LSM 73, (b) LSCF 7328, (c) LSCF 6428.

Serbuk yang dihasilkan kemudian dikalsinasi secara bertahap pada suhu $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 1 jam dan $890\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 2 jam dengan kenaikan suhu $3\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{menit}^{-1}$. Proses tahapan kalsinasi ini ditunjukkan oleh Gambar 4.2. Kenaikan suhu yang rendah dilakukan agar tidak terjadi letupan pada campuran reaktan selama proses kalsinasi berlangsung. Kalsinasi dilakukan sebanyak dua kali dan setiap selesai kalsinasi serbuk perovskit digerus dengan mortar dan alu selama 15 menit. Hal ini dilakukan agar terbentuk bidang reaksi baru. Reaksi *solid state* terjadi melalui difusi ion-ion reaktan pada kisi kristalnya dan membentuk kristal produk. Kristal produk yang terbentuk akan membatasi kontak kristal-kristal reaktan yang menyebabkan terhambatnya difusi ion reaktan (Utomo, 2014). Kalsinasi dilakukan pada rentang suhu $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 1 jam sehingga diperoleh prekursor oksida logam dengan komposisi yang sesuai dengan produk yang diinginkan dan pada suhu $890\text{ }^{\circ}\text{C}$ struktur perovskit berbasis kobalt mulai terbentuk. Hal tersebut telah dilaporkan oleh Maulidah (2011) yang didasarkan dari hasil TGA-DTA. Setelah itu serbuk perovskit disinter pada suhu $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 2 jam untuk memperbesar ukuran

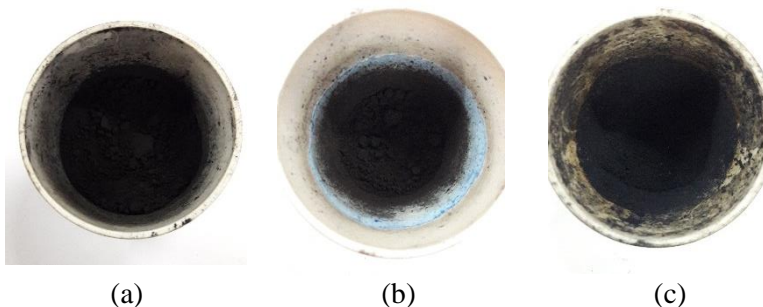
partikel serta mengoptimalkan laju pembentukan perovskit. Program suhu sintering ditampilkan pada Gambar 4.3 Hasil sintering kemudian digerus kembali untuk menghasilkan serbuk sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.4.



Gambar 4.2 Program suhu kalsinasi untuk tahap pertama dan tahap kedua.

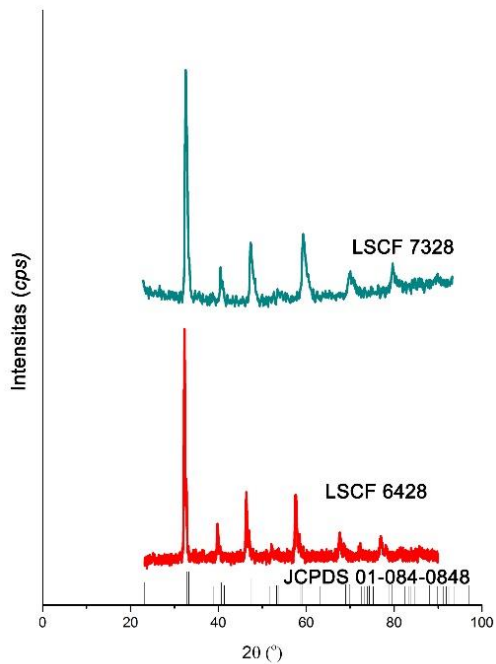


Gambar 4.3 Program suhu sintering.

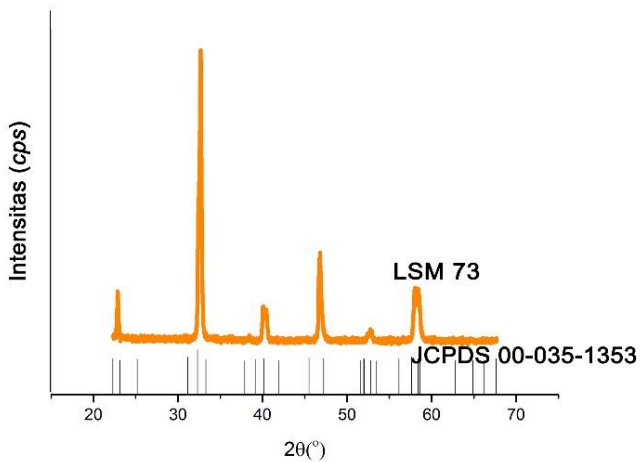


Gambar 4.4 Serbuk oksida perovskit yang telah disinter (a) LSCF 6428, (b) LSCF 7328, (c) LSM 73.

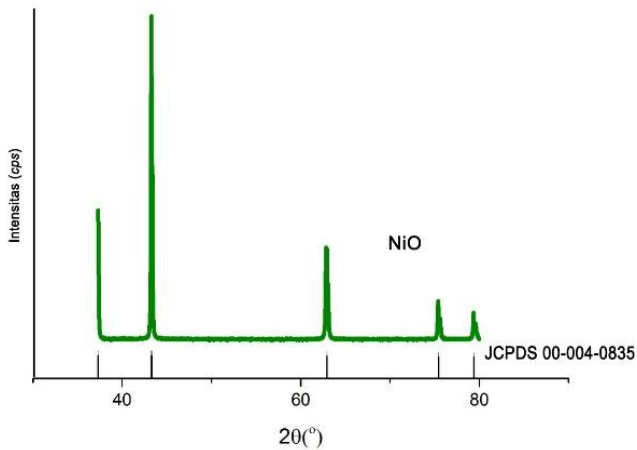
Serbuk yang telah terbentuk kemudian dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X. Hal ini bertujuan untuk mengetahui struktur kristal perovskit yang telah disintesis. Difraktogram perovskit hasil sintesis, LSCF 6428 dan LSCF 7328, kemudian dicocokkan dengan difraktogram standar perovskit LaCoO_3 (PDF nomor 01-084-0848) sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.5. Puncak-puncak perovskit hasil sintesis yang muncul sesuai dengan difraktogram standar. Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa perovskit LSCF 6428 dan LSCF 7328 mempunyai struktur yang sama dengan perovskit LaCoO_3 . Sementara itu, perovskit LSM 73 merupakan turunan dari perovskit LaMnO_3 sehingga difraktogram perovskit LSM 73 hasil sintesis dicocokkan dengan difraktogram perovskit LaMnO_3 dari PDF nomor 00-035-1353 yang ditampilkan pada Gambar 4.6. Difraktogram pada Gambar 4.6 menunjukkan bahwa puncak-puncak difraktogram LSM 73 hasil sintesis sesuai dengan puncak-puncak difraktogram LaMnO_3 . Hal ini menunjukkan bahwa LSM 73 juga telah berhasil terbentuk. Adapun difraktogram dari NiO dicocokkan dengan difraktogram standar NiO yang diambil dari PDF nomor 00-004-0835 yang dapat dilihat dari Gambar 4.7. Hasilnya menunjukkan bahwa puncak-puncak NiO sesuai dengan difraktogram standar NiO. Analisis difraksi sinar X ini menunjukkan bahwa semua senyawa yang diinginkan telah berhasil terbentuk sehingga produk hasil sintesis dapat digunakan untuk proses pembuatan membran.



Gambar 4.5 Difraktogram sinar-X: (a) LaCoO_3 standard dan difraktogram perovskit hasil sintesis (b) LSCF 6428, (c) LSCF 7328.



Gambar 4.6 Difraktogram sinar-X: (a) LaMnO_3 standard dan (b) LSM 73 hasil sintesis.



Gambar 4.7 Difraktogram oksida nikel: (a) NiO standard, difraktogram (b) NiO.

4.2 Pembuatan Membran Tunggal Perovskit dan NiO

Pembuatan membran tunggal perovskit dan NiO dilakukan dengan metode *dry pressing*. Metode ini dipilih karena dapat menghasilkan membran dengan kerapatan yang cukup tinggi dan dapat langsung disinter tanpa melalui proses pengeringan. Serbuk perovskit dan NiO diayak dengan ayakan berukuran 400 mesh agar ukuran partikelnya seragam. Pada pembuatan membran lapis tunggal, serbuk perovskit dan NiO ditimbang sebanyak 0,93 gram dan dimasukkan ke dalam cetakan yang mempunyai diameter 13 mm. Serbuk tersebut ditekan dengan pompa hidrolik dengan tekanan 8 ton dengan penahanan selama 15 menit. Pellet yang terbentuk disebut dengan *green disc*. *Green disc* disinter pada suhu 1250 °C selama 2 jam dengan kenaikan suhu 3 °C.menit⁻¹. Laju kenaikan suhu yang rendah, yaitu 3 °C.menit⁻¹ dilakukan untuk mengurangi terjadinya *residual stress* yang terbentuk akibat laju pemanasan yang terlalu tinggi. Laju pemanasan yang terlalu tinggi dapat mengakibatkan membran menjadi retak dan pecah (Tan dkk., 2003).

Proses sinting menyebabkan membran perovskit mengalami penyusutan ukuran dilihat dari diameter dan ketebalan membran. Tabel 4.1 menunjukkan ukuran penyusutan membran tersebut. Adanya penyusutan ukuran menunjukkan bahwa proses sinting mengindikasikan bahwa membran perovskit menjadi rapat. Oleh karena itu, dilakukan pengujian kerapatan membran dengan uji tetesan air. Hasil uji tetesan air, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.8 menunjukkan bahwa air tidak dapat meresap ke dalam membran. Hal itu mengindikasikan bahwa membran telah rapat.

Pengamatan penampang lintang membran dilakukan untuk mengkonfirmasi hasil dari uji tetesan air. Hasil pengamatan tersebut ditunjukkan pada Gambar 4.9 di mana tampak bahwa membran lapis tunggal secara umum telah rapat. Kerapatan tertinggi ditunjukkan oleh LSCF 7328, diikuti oleh LSM 73 dan LSCF 6428. Penampang lintang LSM 73 menunjukkan bahwa membran telah rapat setelah melalui proses sinting pada suhu 1250 °C selama 2 jam. Marinsek (2009) melaporkan bahwa membran LSM 73 dapat mengalami densifikasi dengan suhu sinting sekurang-kurangnya 1090 °C selama 1 jam.

Dalam laporan tersebut disebutkan bahwa membran LSM 73 yang disinter pada 1090 °C mempunyai kerapatan 92,7%. Oleh karena itu, penelitian ini yang menggunakan suhu sintering membran LSM 73 sebesar 1250 °C selama 2 jam telah sesuai untuk dapat membentuk membran yang rapat.

Tabel 4.1 Tabel penyusutan ukuran membran perovskit.

Nama Sampel	Diameter (cm)		Ketebalan (cm)		Volume (cm ³)	
	Sebelum Sintering	Sesudah Sintering	Sebelum Sintering	Sesudah Sintering	Sebelum Sintering	Sesudah Sintering
LSCF 6428	1,29	1,22	0,2	0,18	0,29	0,22
LSCF 7328	1,29	1,17	0,2	0,18	0,26	0,2
LSM 73	1,29	1,16	0,2	0,17	0,27	0,19
NiO	1,29	1,26	0,2	0,16	0,2	0,19



(a)



(b)

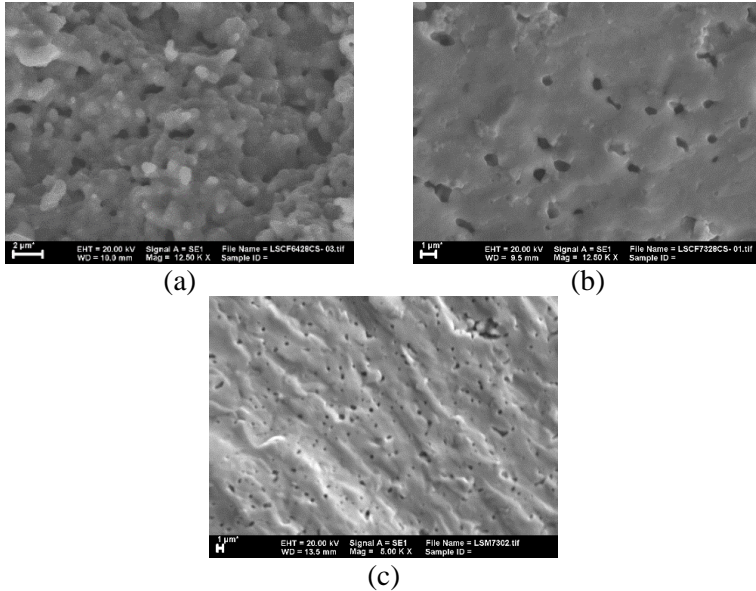


(c)

Gambar 4.8 Uji tetesan air pada (a) LSCF 6428, (b) LSCF 7328, (c) LSM 73, menunjukkan bahwa air tidak meresap ke dalam membran.

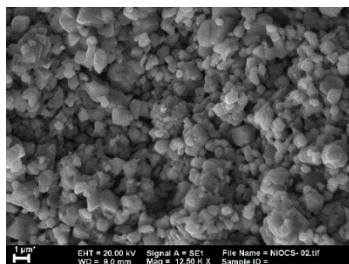
Gambar 4.10 menunjukkan morfologi dari pellet NiO yang telah disinter pada suhu 1250 °C. Pellet NiO yang telah disinter pada suhu 1250 °C ternyata tidak terlalu rapat. Bhattacharjee dkk. (2007) mengatakan bahwa NiO dapat mengalami densifikasi sebesar 94%

pada suhu sintering 1300 °C. Dalam kaitannya dengan aplikasi NiO sebagai katalis dalam reaksi OPM, reaksi OPM umumnya dilakukan pada suhu 850-1000 C (Babakhani dkk., 2012). Suhu sintering NiO lebih tinggi dibandingkan dengan suhu reaksi OPM menunjukkan bahwa NiO mampu bertahan pada reaksi OPM.

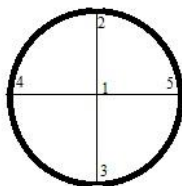


Gambar 4.9 Morfologi penampang melintang dari membran (a) LSCF 6428, (b) LSCF 7328, (c) LSM 73.

Membran tunggal yang telah dihasilkan selanjutnya diuji kekerasannya dengan metode *Vicker's Microhardness*. Pengujian ini dilakukan pada 5 titik di masing-masing permukaan membran sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.11 dengan gaya tekan indenter yang diberikan sebesar 0,5 kgf disertai penahanan selama 10 detik. Penahanan ini bertujuan untuk mengoptimalkan distribusi gaya yang diberikan sehingga tidak terjadi retakan saat indenter dilepas dari permukaan membran.



Gambar 4.10 Morfologi penampang melintang pellet NiO



Gambar 4.11 Titik-titik uji *vicker's microhrdness* pada membran LSCF 6428, LSCF 7328, LSM 73.

Hasil pengujian kekerasan membran LSCF ditampilkan pada Tabel 4.2 yang menunjukkan bahwa nilai kekerasan dari 5 titik itu berbeda-beda. Membran LSCF 7328 mempunyai nilai kekerasan yang paling tinggi. Hal ini disebabkan karena LSCF 7328 memiliki kerapatan yang lebih tinggi dibandingkan dengan LSCF 6428 dan LSM 73. Nilai kekerasan yang berbeda-beda dalam membran yang sejenis dapat disebabkan oleh tingkat kerapatan yang berbeda (Fansuri dkk., 2017) atau distribusi pori-pori yang tidak merata pada masing-masing membran. Sementara itu, membran LSM 73, yang lebih rapat daripada LSCF 6428, mempunyai nilai kekerasan yang lebih rendah dibandingkan dengan LSCF 6428. Hal ini disebabkan karena pengujian membran LSM 73 dilakukan pada membran yang memiliki sebelumnya telah memiliki sedikit keretakan sehingga mempengaruhi hasil uji kekerasannya. Hasil ini menunjukkan bahwa kekerasan suatu membran sangat dipengaruhi oleh tingkat kerapatan membran tersebut dan keberadaan retakan pada membran. Keberadaan retakan pada

membrane dapat menurunkan tingkat kekerasannya secara keseluruhan.

Tabel 4.2 Kekerasan membran lapis tunggal LSCF 6428, LSCF 7328, LSM 73.

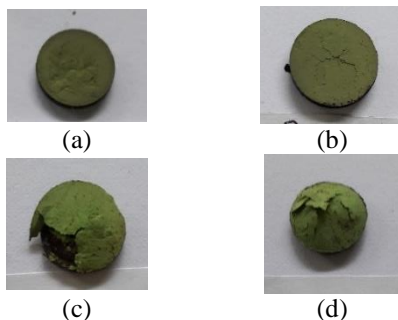
Nomor Titik Indentasi	Kekerasan (HV)		
	LSCF 6428	LSCF 7328	LSM 73
1	691,0	1008	436,0
2	632,8	1020	399,0
3	653,6	1272	398,3
4	802,2	1457	430,4
5	875,0	1018	425,8
Rata-rata	730,92	1155	417,9

4.3 Pembuatan Membran Lapis Ganda NiO/perovskit dengan metode *Dry Pressing*

Perbandingan massa perovskit:NiO yang digunakan untuk pembuatan membran lapis ganda adalah 7:3. Lapisan dasar merupakan lapisan perovskit sedangkan lapisan atas merupakan katalis NiO. Pembuatan membran ini juga dilakukan dengan metode *dry pressing*. Proses penekanan membran dilakukan secara bertahap. Serbuk perovskit dimasukkan ke dalam cetakan dan ditekan dengan tekanan 4 ton selama 15 menit. Kemudian serbuk NiO dimasukkan dan ditekan dengan tekanan 8 ton disertai penahanan selama 20 menit. Penahanan pada proses penekanan bertujuan untuk membentuk *greendisc* yang kompak karena gaya tekan yang diberikan pada membran dapat merata selama penahanan penekanan. Gambar 4.1 (a) dan (b) merupakan *green disc* yang telah terbentuk. *Green disc* yang telah terbentuk kemudian disinter pada suhu 1250 °C selama 2 jam sesuai dengan sintering yang dilakukan pada membran lapis tunggal.

Membran lapis ganda hasil sintering ditunjukkan pada Gambar 4.12. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa membran lapis ganda tersebut mengalami delaminasi atau retak dimana lapisan perovskit dan lapisan NiO tidak dapat menyatu. Oleh karena itu, membran lapis

ganda LSM 73/NiO tidak dibuat. Membran-membran lapis ganda tersebut mengalami delaminasi atau keretakan karena nilai koefisien muai panas (*Thermal Expansion Coefficient/TEC*) dari perovskit dan NiO yang berbeda.

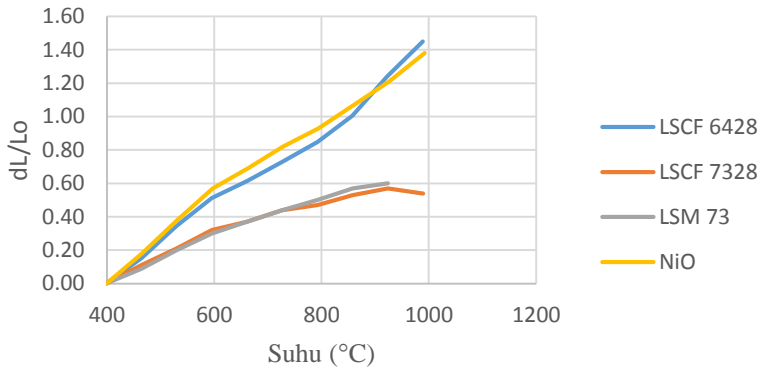


Gambar 4.12 Membran dua lapis (a) LSCF 6428/NiO (sebelum disinter), (b) LSCF 7328/NiO (sebelum disinter), (c) LSCF 6428/NiO (sesudah disinter), (d) LSCF 7328/NiO (sesudah disinter).

Pengukuran muai panas (TEC) dilakukan pada membran perovskit lapis tunggal (LSCF 6428, LSCF 7328, LSM 73) dan NiO. Membran lapis tunggal perovskit dan NiO diuji dengan TMA pada rentang suhu 400-1000 °C dengan laju kenaikan suhu 5 °C.menit⁻¹. Rentang suhu tersebut sesuai dengan suhu yang digunakan untuk reaksi oksidasi parsial metana. Hasil pengujian ditampilkan pada Gambar 4.13 yang menunjukkan pemuaihan meningkat seiring dengan bertambahnya suhu pengujian.

Nilai TEC dari membran-membran perovskit dan NiO secara lebih detail dapat dilihat pada Tabel 4.3. Nilai koefisien muai panas didapatkan dari gradien kurva non-linier. Gradien yang terbentuk menunjukkan kondisi berkurangnya kisi oksigen dan perubahan formasi oksigen. Hal tersebut merupakan ciri khas dari perovskit alkali tanah yang disubstitusi oleh logam transisi lantanida (Xu, 2007). Data pada Tabel 4.3 tersebut menunjukkan adanya nilai TEC yang berbeda dari LSCF 6428, LSCF 7328, LSM 73 dan NiO pada rentang suhu 400

hingga 1000 °C. Nilai TEC yang berbeda menyebabkan retak pada membran sehingga proses pemuatan yang terjadi baik pada membran perovskit dan NiO tidak berlangsung secara bersamaan.



Gambar 4.13 Pola pemuaian LSCF 6428, LSCF 7328, LSM 73 dan NiO.

Hasil pengukuran muai panas (TEC) menunjukkan bahwa perovskit LSCF 6428 secara umum memiliki muai panas yang lebih tinggi daripada LSCF 7328 dan LSM 73. Namun demikian, muai panas LSCF 6428 ini paling mirip atau paling sesuai dengan muai panas NiO dibandingkan dengan LSCF 7328 dan LSM 73. Berdasarkan hasil ini, seharusnya keretakan pada lapisan NiO dan LSCF 6428 dapat lebih kecil dibandingkan dua komposisi perovskit yang lainnya. Namun demikian, tetap terjadi keretakan. Hal ini mengindikasikan bahwa perbedaan muai panas merupakan faktor yang benar-benar mempengaruhi proses sintering, termasuk terjadinya kretkana dan/atau delaminasi. Oleh karena itu, untuk menghindari terjadinya keretakan antara dua lapisan dengan senyawa yang berbeda, perbedaan muai panasnya haruslah sangat kecil.

Tabel 4.3 Nilai TEC pada LSCF 6428, LSCF 7328, LSM 73 dan NiO pada berbagai rentang suhu.

Rentang Suhu (°C)	TEC ($10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)			
	LSCF 6428	LSCF 7328	LSM 73	NiO
400-450	25,147	17,638	13,638	24,693
450-500	23,261	15,344	13,162	25,315
500-550	32,000	16,624	20,604	31,009
550-600	21,021	14,399	13,137	23,544
600-620	22,129	4,286	11,495	19,529
620-680	12,362	9,547	9,653	14,807
680-700	20,746	13,143	13,821	23,798
700-730	14,317	7,868	7,479	16,552
740-800	16,179	5,185	8,599	16,240
800-820	16,284	7,163	11,441	14,465
820-850	21,375	10,452	11,272	19,046
850-950	32,817	6,682	4,225	20,424
950-1000	30,380	-7,338	-6,765	21,865
400-1000	22,155	9,307	10,135	20,860

LSCF 6428 memiliki muai panas yang tertinggi karena mempunyai lebih banyak pori-pori dibandingkan dengan LSCF 7328 dan LSM 73 sebagaimana ditunjukkan dari hasil analisis SEM (Gambar 4.9). Hal tersebut juga terjadi pada pellet NiO. NiO mengalami pemuaian yang tinggi karena adanya pori-pori pada pellet NiO yang disinter pada suhu 1250 °C. Hasil ini menunjukkan bahwa kerapatan membran juga menjadi salah satu aspek fisik yang mempengaruhi pemuaian membran. Ketidakesesuaian pola pemuaian antara membran perovskit (LSCF 6428, LSCF 7328, LSM 73) dengan NiO inilah yang mengakibatkan membran retak dan tidak kompatibel.

Huang dkk. (2010) melaporkan bahwa terdapat dua kemungkinan yang bisa menjadi penyebab pola pemuaian yaitu: (i) adanya gaya tolak antar kation yang berdekatan sebagai akibat dari pelepasan oksigen kisi dan (ii) terjadinya reduksi pada ion logam transisi yang secara spontan untuk menjaga integritas struktur sebagai akibat dari

kekosongan oksigen kisi. Peristiwa reduksi terjadi pada rentang suhu 400 hingga 600 °C untuk reduksi Co^{4+} menjadi Co^{3+} dan Fe^{4+} menjadi Fe^{3+} . Sedangkan pada suhu 750 hingga 1000 °C terjadi reduksi Co^{3+} menjadi Co^{2+} (Babakhani dkk., 2011). Terjadinya reduksi mengakibatkan jari-jari ion kobalt dan besi menjadi lebih besar. Jari-jari ion dari Co^{4+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Fe^{4+} dan Fe^{3+} masing-masing secara berurutan adalah 0,530; 0,610; 0,745; 0,585 dan 0,645 Å (Shanon, 1976). Terjadinya peristiwa reduksi ini juga diperkirakan menyebabkan perbedaan pada pola pemuaian termal masing-masing membran lapis ganda.

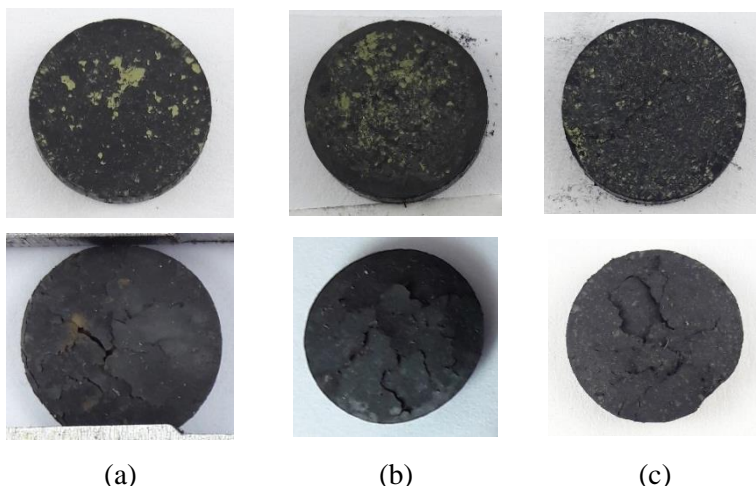
4.4 Pembuatan Membran Lapis Ganda Perovskit-NiO/Perovskit dengan metode *Dry Pressing*

Modifikasi pada lapisan atas (katalis NiO) dilakukan untuk mengatasi keretakan akibat perbedaan yang terlalu besar antara muai termal perovskit dan NiO. Modifikasi ini dilakukan dengan mencampurkan perovskit dan NiO untuk dijadikan bahan pada lapisan tipis sehingga diharapkan dapat mengurangi muai termal antara lapisan atas dan lapisan bawah membran lapis ganda.

Lapisan dasar merupakan perovskit dan lapisan atas merupakan campuran perovskit-NiO. Perbandingan massa antara lapisan atas dan bawah adalah 7:3. Sedangkan perbandingan massa campuran perovskit-NiO adalah 1:1. Pembuatan membran juga dilakukan dengan metode *dry pressing*. Serbuk perovskit dimasukkan ke dalam cetakan. Lalu serbuk diratakan. Kemudian serbuk campuran perovskit-NiO dimasukkan ke dalam cetakan dan ditekan dengan tekanan 6 ton selama 15 menit. Proses penahanan penekanan dimaksudkan untuk memberikan gaya tekan yang merata agar *green disc* yang terbentuk menjadi kompak. *Green disc* yang terbentuk disinter pada suhu 1250 °C.

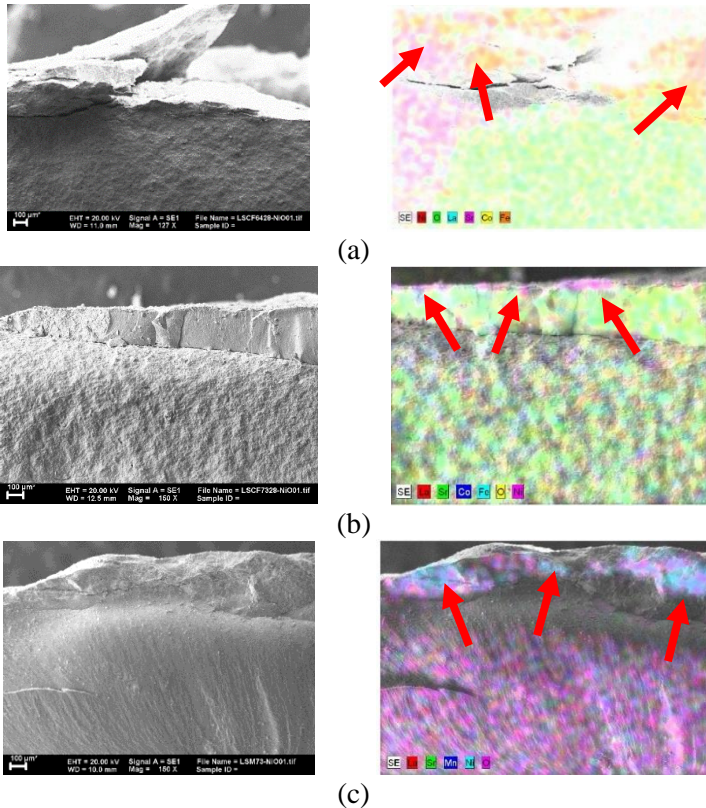
Gambar 4.14 menunjukkan membran lapis ganda perovskit-NiO/perovskit sebelum dan sesudah disinter. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa membran masih retak. Terjadinya keretakan ini mengindikasikan bahwa perbedaan muai termal antara lapisan bawah dan lapisan atas masih cukup besar dan belum mampu menyebabkan

pemuian di lapisan bawah dan lapisan atas terjadi secara bersamaan. Pencampuran perovskit dengan NiO belum dapat mengurangi selisih TEC pada perovskit dengan NiO.



(a) (b) (c)
Gambar 4.14 Membran lapis ganda perovskit/campuran perovskit-NiO sebelum (atas) dan setelah disinter (bawah) (a) LSCF 6428/LSCF 6428-NiO (b) LSCF 7328/LSCF 7328-NiO (c) LSM 73/LSM 73-NiO

Persebaran unsur-unsur penyusun perovskit dan NiO pada membran dua lapis selanjutnya dianalisis dengan SEM-EDX untuk memberikan informasi terkait persebaran unsur pada lapisan perovskit dengan lapisan NiO. Hasil analisis SEM-EDX ditunjukkan pada Gambar 4.15. Hasilnya menunjukkan bahwa unsur-unsur penyusun perovskit LSCF dan LSM terdistribusi dengan baik. Hal tersebut sesuai dengan penelitian Rahman dkk. (2012) yang melaporkan bahwa proses *milling* dapat membuat unsur-unsur utama penyusun LSCF 6428 dapat terdistribusi dengan baik. Sementara itu unsur nikel terdistribusi hanya pada bagian atas membran. Hal ini menunjukkan bahwa unsur Ni tidak terdifusi pada lapisan dasar membran.



Gambar 4. 15 Persebaran unsur-unsur pada membran perovskit lapis ganda (a) LSCF 6428/LSCF 6428-NiO, (b) LSCF 7328/LSCF 7328-NiO dan (c) LSM 73/LSM 73-NiO. Anak panah menunjukkan persebaran NiO pada

4.5 Pembuatan Membran Lapis Ganda NiO/Perovskit dengan Penambahan Agen Perakat

Modifikasi pada bahan penyusun lapisan atas yakni berupa campuran perovskit dan NiO ternyata belum mampu mengurangi perbedaan muai panas antara kedua lapisan membran. Oleh karena itu, dilakukan pembuatan membran NiO/perovskit dengan penambahan

agen perekat terlebih dahulu sehingga diharapkan NiO dapat merekat pada perovskit. Selain itu, keberadaan agen perekat berupa polimer diharapkan pula mampu menjembatani interaksi antara partikel NiO dengan perovskit pada saat sintering sehingga NiO tetap dapat tertempel pada perovskit pada saat sintering terjadi.

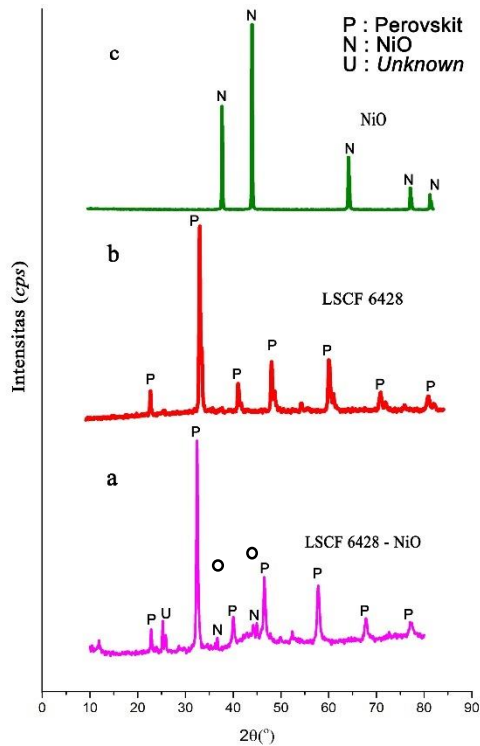
Agen perekat yang digunakan pada metode ini adalah amilum. Pada penggunaan agen perekat ini, NiO didispersikan pada amilum untuk selanjutnya dioleskan pada membran tunggal perovskit. Gambar 4.16 menunjukkan membran-membran perovskit yang telah dilapisi oleh NiO dengan agen perekat amilum. Membran perovskit yang telah dilapisi amilum kemudian disinter pada suhu 800 °C selama 2 jam. Proses sintering dilakukan pada suhu 800 °C agar amilum yang menempel pada membran perovskit dapat hilang dan terjadi proses sintering antara lapisan perovskit dengan NiO. Pemilihan suhu sintering ini didasarkan pada penelitian yang dilakukan oleh Fansuri dkk. (2012) yang melaporkan bahwa komponen organik akan hilang dengan sintering hingga pada suhu 900 °C .

Hasil proses sintering ditunjukkan pada Gambar 4.16. Hasil tersebut menunjukkan bahwa NiO berhasil menempel pada permukaan lapisan perovskit. Selain itu juga tidak ditemukan terjadinya retakan. Permukaan yang kasar pada membran hasil sintering diperkirakan sebagai akibat dari dekomposisi amilum yang meninggalkan jejak pada permukaan yang ditinggalkan tersebut. Namun demikian, walaupun NiO berhasil merekat pada lapisan perovskit, namun tampak bahwa NiO mengalami perubahan warna dari yang semula berwarna hijau menjadi berwarna hitam setelah sintering. Hal ini menandakan terjadinya perubahan pada NiO tersebut, yakni terjadinya reaksi antara perovskit dengan NiO.



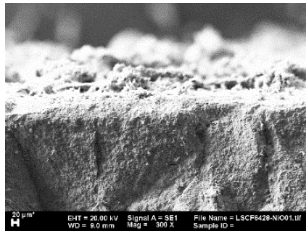
Gambar 4.16 Membran perovskit yang terlapisi NiO sebelum dan sesudah disinter (kiri-kanan) (a) LSCF 6428, (b) LSCF 7328, (c) LSM 73.

Analisis dengan difraksi sinar-X selanjutnya dilakukan pada permukaan membran tersebut, khususnya pada membran NiO/LSCF 6428 sebagai sampel, dan hasilnya ditunjukkan pada Gambar 4.14. Difraktogram (a) pada Gambar 4.17 tersebut menunjukkan terdapatnya puncak khas perovskit dan puncak khas NiO pada difraktogram membran NiO/LSCF 6428. Hal ini menunjukkan bahwa fasa perovskit dan fasa NiO masih tetap pada pada membran lapis ganda tersebut. Namun demikian, tampak pula adanya puncak lain (*unknown*) yang bukan berasal dari puncak perovskit dan puncak NiO yakni pada 2θ : $25-27^\circ$. Puncak ini diprediksi merupakan puncak fasa lain yang terbentuk sebagai hasil dari reaksi antara perovskit dengan NiO sehingga mengkonfirmasi terjadinya reaksi antara kedua senyawa tersebut.

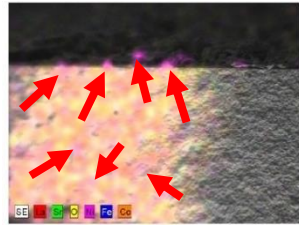
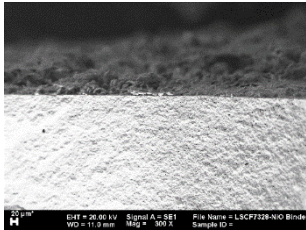


Gambar 4.17 Difraktogram: (a) LSCF 6428 – NiO, (b) LSCF 6428, (c) NiO.

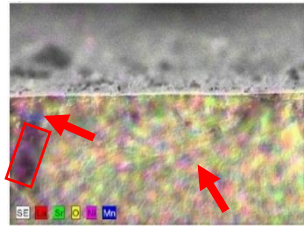
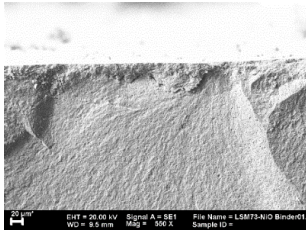
Gambar 4.18 menunjukkan hasil analisis SEM-EDX pada penampang lintang membran NiO/perovskit. Gambar tersebut menunjukkan bahwa unsur- unsur penyusun LSCF tersebar secara merata yang diperkirakan karena proses *milling* pada saat sintesis seperti yang telah dijelaskan oleh Rahman dkk. (2012). Gambar 4.13 juga menunjukkan bahwa unsur Ni mengalami persebaran hingga ke membran perovskit. Pada LSCF 6428 dan LSCF 7328, unsur Ni hanya sedikit yang terdistribusi pada membran perovskit. Sedangkan pada LSM 73, unsur Ni terdistribusi merata pada membran perovskit. Sehingga, metode pelapisan NiO dengan menggunakan binder amilum menyebabkan unsur Ni terdifusi pada membran perovskit.



(a)



(b)



(c)

Gambar 4.18 Persebaran unsur-unsur pada membran-membran perovskit terlapisi NiO (a) LSCF 6428, (b) LSCF 7328, (c) LSM 73. Tanda kotak dan anak panah menunjukkan perebaran NiO.

Halaman ini sengaja dikosongkan

BAB V KESIMPULAN

5.1 Kesimpulan

Kesimpulan yang diperoleh dari penelitian ini adalah nilai koefisien muai panas perovskit dengan NiO sangat berpengaruh pada proses pembentukan membran NiO/perovskit, khususnya pada proses penempelan lapisan perovskit dan lapisan NiO pada membran lapis ganda. Nilai koefisien muai panas LSCF 6428, LSCF 7328, LSM 73 dan NiO berturut-turut sebesar 22,155; 9,307; 10,135 dan 20,860 $10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. Nilai koefisien muai panas antara perovskit dengan NiO cukup berbeda dan disebabkan oleh perbedaan kerapatan membran. Selain itu, perbedaan muai panas antara perovskit dengan NiO menyebabkan terjadinya keretakan dan/atau delaminasi antara lapisan perovskit dan lapisan NiO pada membran yang disiapkan dengan metode *dry pressing*. Pencampuran perovskit dengan NiO ternyata belum dapat mengatasi terjadinya keretakan/delaminasi pada kedua lapisan tersebut. Penempelan NiO dapat dilakukan dengan menggunakan agen perekat berupa amilum yang dicampurkan dengan NiO. Namun demikian, penempelan NiO pada perovskit menyebabkan terjadinya reaksi baru antara perovskit dengan NiO.

5.2 Saran

Penelitian ini mengkaji tentang kesesuaian termal dua material yaitu perovskit (LSCF 6428, LSCF 7328 dan LSM 73) dengan NiO. Amilum digunakan sebagai agen perekat untuk melapiskan NiO pada membran tunggal perovskit. Proses pencampuran NiO dengan amilum perlu dilakukan dengan *ball mill* agar NiO yang akan dilapiskan terhadap membran tunggal perovskit dapat terdistribusi merata.

Halaman ini sengaja dikosongkan

DAFTAR PUSTAKA

- Al-Sayari, S. (2013), Recent Developments in The Partial Oxidation of Methane to Syngas, *The Open Catalysis Journal*, 6: 17-28.
- Alqaheem, Y., Thursfield, A., Zhang, G., Metcalfe, I. S. (2014), The Impact of Sulfur Contamination On The Performance Of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Oxygen Transport Membranes, *Solid State Ionics*, 262: 262-265.
- Athayde, D. D., Souza, D. F., Silva, A. M. A., Vasconcelos, D., Nunes, E. H. M., da Costa, J. C., Vasconcelos, W. L. (2016), Review of Perovskite Ceramic Synthesis and Membrane Preparation Methods, *Ceramics International*, 42: 6555-6571.
- Babakhani, E.G., Towfighi, J., Shirazi, L. dan Pour, A.N. (2011), Order-disorder Transition and Phase Stability of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Oxides, *Journal of Membrane Science*, 376: 78-82.
- Babakhani, E. G., Towfighi, J., Taheri, Z., Pour, A. N., Zekordi, M., Taheri, A. (2012), Partial oxidation of methane in $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ceramic membrane reactor, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 21: 519-525.
- Balachandran, U., Dusek, J.T., Mieville, R. L., Poeppel, R. B., Kleefisch, M. S., Pei, S., Kobylinski, T.P., Udovich, C. A., Bose, A. C. (1995), Dense Ceramic Membrane for Partial Oxidation of Methane to Syngas, *Applied Catalysis*, 133: 19-29.
- Bhave, R. R. (1991), *Inorganic Membranes Synthesis, Characteristics and Applications*, Van Nostrand Reinhold: New York.
- Bhattacharjee, P.P., Sinha, S.K., Upadhyaya, A. (2007), Effect of Sintering Temperature on Grain Boundaries Character Distribution in Pure Nickel, *Scripta Materialia*, 56: 13-16.
- Cai, L., Li, W., Cao, Z., Zhu, X., Yang, W. (2016), Improving Oxygen Permeation of MIEC Membrane Reactor by Enhancing The Electronic Conductivity Under Intermediate-Low Oxygen Partial Pressure, *Journal of Membrane Science*, 520: 607-615.

- Cheng, S., Gupta, V. K., Lin, J. Y. S. (2005), Synthesis and Hydrogen Permeation Properties of Asymmetric Proton-Conducting Ceramic Membranes, *Solid State Ionic*, 176: 2653-2662.
- Claridge, J. B., York, A. P. E., Brungs, A. J., Alvarez, C. M., Sloan, J., Tsang, S. C., Green, L. H. (1998), New Catalysts for the Conversion of Methane to Synthesis Gas: Molybdenum and Tungsten Carbide, *Journal of Catalysis*, 180: 85-100.
- Colomer, M. T., Kilner, J. A. (2015), Effect of Sintering Time on Structural, Microstructural and Chemical Composition of Ni-doped Lanthanum Gallate Perovskites, *Journal of Solid State Chemistry*, 228: 167-173.
- Dong, H., Shao, Z., Xiong, G., Tong, J., Sheng, S., Yang, W. (2001), Investigation on POM Reaction in A New Perovskite Membrane Reactor, *Catalysis Today*, 67: 3-13.
- Fansuri, H., Aliyatulmuna, A., Prasetyoko, D., Widiastuti, N., Prijamboedhi, B. (2012). Pembuatan Membran Rapat LSCF Sebagai Membran Katalis Pada Reaksi Oksidasi Parsial Gas Metana, *Prosiding InSINas 2012*, 58: 120-126.
- Fansuri, H., Syafi'i, M. I., Romdoni, S., Masyitoh, A. D., Utomo, W. P., Prasetyoko, D., Widiastuti, N., Murwani, I. K., Subaer. (2017), Preparation of Dense $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ Membranes: Effect of Ba^{2+} Substituents and Sintering Method to The Density, Hardness and Thermal Expansion Coefficient of The Membranes, *Advanced Materials Letters*, 8: 799-806.
- Feng, L. M., Jiang, L. Q., Zhu, M., Liu, H. B., Zhou, X., Li, C. H. (2008), Formability of ABO_3 cubic perovskites, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69: 967-974.
- Huang, B. X., Malzbender, J., Steinbrech, R.W., Wessel, E., Penkalla, H. J., Singheiser, L. (2010), Mechanical Aspect of Ferroelastic behavior and Phase Composition of $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.42}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_8$, *Journal of Membrane Science*, 349: 183-184.
- Ismunandar. (2006), *Padatan Oksida Logam: Struktur, Sintesis dan Sifat-sifatnya*. ITB: Bandung.

- Jin, Y., Meng, X., Meng, B., Yang, N., Zhang, C. (2016), Simulation of Oxygen Permeation Through $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Tubular Membrane Reactor with POM Reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, XX:1-9.
- Kaiser, A., Lutz, R. (2011), Uniaxial Hydraulic Pressing as Shaping Technology for Advanced Ceramic Products of Larger Size, *High-Performance Ceramics*, 60: 3-4.
- Li, N. (2014), *The Interaction of LSM-YSZ Composite and Improvement of The Solid Oxide Cell Durability by Mn-modified YSZ*, Disertasi, University of Connecticut,
- Mabrurroh, L., Fansuri, H. (2012), Pembuatan Membran Keramik $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, *Prosiding Tugas Akhir Semester Genap 2011/2012*, Jurusan Kimia FMIPA ITS, Surabaya.
- Maulidah, N., Fansuri, H. (2011), Sintesis dan Karakterisasi Oksida Perovskit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0,0 \leq x, y \leq 0,5$) dengan Metode *Solid State*, *Prosiding Tugas Akhir Semester Genap 2010/2011*, Kimia FMIPA ITS, Surabaya.
- Marinsek, M. (2009), Electrical Conductivity Of Sintered LSM Ceramics, *Materials and Technology*, 2:79-84.
- Mark, M. F., Maier, W. F. (1996), CO_2 -Reforming of Methane on Supported Rh and Ir Catalysts, *Journal of Catalysis*, 164: 122-130.
- Marrero, J. C., Ribeiro, N. F. P., Malfatti, C. F., Souza, M. M. V. (2013), Characterization of Ytria-Stabilized Zirconia Films Deposited by Dip-Coating on $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ substrate: Influence of Synthesis Parameters, *Journal of Advanced Ceramics*, 2: 55-62.
- Meng, B., Zhang, H., Zhao, Z., Wang, X., Jin, Y., Liu, S. (2015), A novel $\text{LaGa}_{0.65}\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite catalyst with high performance for the partial oxidation of methane to syngas, *Catalysis Today*, 259: 388-392.
- Mittemeijer, E. J. (2010), *Fundamentals of Materials Science*, Springer: Germany.
- Morales, M., Espiell, F., Segarra, M. (2014), Performance and stability of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ perovskite as a catalyst precursor for

- syngas production by partial oxidation of methane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39: 6454-6461.
- Moriche, R., Marrero-López, D., Gotor, F. J., Sayagués, M. J. (2014), Chemical and Electrical Properties of LSM Cathodes Prepared by Mechanochemical Synthesis, *Journal of Power Sources*, 252: 43-50.
- Mundschau, M. V., Burk, C. G., jr Gribble, D. A. (2008), Diesel fuel reforming using catalytic membrane reactors, *Catalysis Today*, 136: 190-205.
- Nityanand, C., Nalin, W. B., Rajkumar, B. S., Chandra, C. M. (2011), Synthesis and Physicochemical Characterization of Nanocrystalline Cobalt Lanthanum Strontium Ferrite, *Solid State Sciences*, 13: 1022-1030.
- Nurherdiana, S. D., Sholichah, N., Iqbal, R. M., Sahasrikirana, M. S., Utomo, W. P., Akhlus S., Nurlina, Fansuri, H. (2017), Preparation of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 7328) by Combination of Mechanochemical and Solid State Reaction, *Key Engineering Materials*, 744: 399-403.
- Pantelo, G., La Parola, V., Deganello, F., Singha, R. K., Bal, R., Venezia, A. M. (2016), Ni/CeO₂ Catalysts for Methane Partial Oxidation: Synthesis Driven Structural and Catalytic Effects, 189: 233-241.
- Prabhu, A. K., Radhakrishnan, R., Oyama, S. T. (1999), Supported Nickel Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane in Plug Flow and Membrane Reactors, *Applied Catalysis A: General*, 183: 241-252.
- Pruksawan, S., Kitiyanan, B., Ziff, R. M. (2016), Partial Oxidation of Methane on A Nickel Catalyst: Kinetic Monte-Carlo Simulation Study, *Chemical Engineering Science*, 147: 128-136.
- Rahman, H. A., Muchtar, A., Muhamad, N., Abdullah, H. (2012), Structure and Thermal Properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ -SDC Carbonate Composite Cathodes for Intermediate-to low-temperature Solid Oxide Fuel Cells, *Sciverse Science Direct*, 38: 1571-1576.

- Roseno, K.T.C., Brackmann, R., da Silva, M. A., Schmal M. (2016), Investigation of LaCoO_3 , LaFeO_3 and $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ perovskites as catalyst precursors for syngas production by partial oxidation of methane, *International Journal Of Hydrogen Energy*, 41: 18178-18192.
- Rui, Z., Zhang, K., Li, Y., Lin, Y. S. (2008), Simulation of methane conversion to syngas in a membrane reactor: Part I A model including product oxidation, *Hydrogen Energy*, 33: 2246-2253.
- Schlehuber, D., Wessel, E., Singheiser, L., Markus, T. (2010), Long-term Operation Of A $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ -membrane For Oxygen Separation, *Journal of Membrane Science*, 351: 16-20.
- Shanon, R. D. (1976), Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Published in Acta Crystallographica*, A32: 751-767.
- Scott, S. P., Mantzavinos, D., Hartley, A., Sahibzada, M., Metcalfe, I. S. (2002), Reactivity of LSCF Perovskites, *Solid State Ionics*, 152-153: 777-781.
- Segal, D. (1997), Chemical Synthesis of Ceramic Materials, *Journal of Material Chemistry*, 7: 1297-1305.
- Singha, R.K., Shukla, A., Yadav, A., Konathala, L. N. S., Bal, R. (2017), Effect of Metal-Support Interaction on Activity and Stability of Ni-CeO₂ Catalyst for Partial Oxidation of Methane, *Applied Catalysis B: Environmental*, 202: 473-488.
- Shofiullah, R. (2015). *Pengaruh Substitusi Sr Terhadap Kerapatan Dan Kekuatan Membran Penghantar Ion Oksigen $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$* , Skripsi, Kimia FMPIA ITS, Surabaya.
- Smart, S., Liu, S., Basile, A., Da Costa, J. C. D. (2014), *Membranes for Clean and Renewable Applications*, Woodhead Publishing; Ingggris.
- Sulistyo, B., Sentanuhady, J., Susanto, A. (2009), Pemanfaatan Etanol Sebagai *Octane Improver* Bahan Bakar Bensin Pada Sistem

- Bahan Bakar Injeksi Sepeda Motor 4 Langkah 1 Silinder, *Jurnal Teknik*, 1: 196-200.
- Sunarso, J., Baumann, S., Serra, J. M., Meulenberg, W. A., Liu, S., Lin, Y. S., Diniz da Costa, J. C. (2008), Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation, *Journal of Membrane Science*, 320: 13-41
- Taheri, Z., Nazari, K., Safekordi, A. A., Matin, N. S., Ahmadi, R., Esmaeili, N., Tofigh, A. (2008), Oxygen Permeation and Oxidative Coupling of Methane in Membrane Reactor: A New Facile Synthesis Method for Selective Perovskite Catalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 286: 79-86.
- Tan, L., Gu, X., Yang, L., Jin, W., Zhang, L., Xu, N. (2003), Influence of Powder Synthesis Methods on Microstructure and Oxygen Permeation Performance of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite-type Membranes, *Journal of Membrane Science*, 212: 157-165.
- Tanaka, H., Misono, M. (2001), Advances in designing perovskite catalysts, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5: 381-387.
- Utomo, W. P. (2014). Kajian Permeabilitas Ion Oksigen Pada Membran Rapat Asimetris $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 7328), $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SCF 182), dan $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF 5582), *Tesis*, Kimia FMIPA ITS, Surabaya
- Wang, Z., Shao, X., Hu, X., Parkinson, G., Xie, K., Dong, D., Li, C. Z. (2014), Hierarchically Structured NiO/CeO_2 Nanocatalysts Templated by Eggshell Membranes for Methane Steam Reforming, *Catalysis Today*, 228: 199-205.
- Wei, C.C., Chen, O. Y., Liu, Y., Li, K. (2008), Ceramic Assymmetric Hollow Fiber Membranes-One Step Fabrication Process, *Journal of Membrane Science*, 320: 191-197.
- West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and Its Applications*, John Wiley & Sons Ltd.; United Kingdom.

- Wu, Z., Wang, B., Li, K. (2016), Functional LSM-ScSZ/NoO-ScSZ Dual-Layer Hollow Fibres For Partial Oxidation of Methane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 5334-5341.
- Xiaoping, D., Changchun, Y., Qiong, W. (2008), Direct Methane Oxidation in The Absence of Gaseous Oxygen Using $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ Perovskite Oxide as The Oxygen Carrier, *Chinese Journal of Catalysis*, 29: 954-956.
- Xu, Q., Huang, D., Chen, W., Zhang, F., Wang, B. (2007), Structure, Electrical Conducting and Thermal Expansion Properties of $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm) Perovskite-type Complex Oxides, *Journal of Alloys and Compounds*, 429: 34-39.
- Yacou, C., Sunarso, J., Lin, C. X. C., Smart, S., Liu, S., da Costa, J. C. D. (2011), Palladium Surface Modified $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Hollow Fibers for Oxygen Separation, *Journal of Membrane Science*, 380: 223-231.
- Yang, Z., Ding, W., Zhang, Y., Lu, X., Zhang, Y., Shen, P. (2010), Catalytic Partial Oxidation of Coke Oven Gas to Syngas in An Oxygen Permeation Membrane Reactor Combined with NiO/MgO Catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 6239-6247.
- Zeng, P., Ran, R., Chen, Z., Gu, H., Shao, Z., da Costa, J. C. D., Liu, S. (2007), Significant Effects of Sintering Temperature On The Performance Of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Oxygen Selective Membranes, *Journal of Membrane Science*, 302: 171-179.
- Zhang K., Ge L., Ran R., Shao Z., Liu S. (2008), Synthesis, Characterization and Evaluation of Cation-ordered $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5-\delta}$ as Materials of Oxygen Permeation Membranes and Cathodes of SOFC, *Materialia*, 56: 4876-4889.
- Zhang, Q., Nakagawa, T., Saito, F. (2000), Mechanochemical Synthesis of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ By Grinding Constituent Oxides, *Journal of Alloys and Compounds*, 308: 121-125.
- Zhang, Z. L., Tsipouriari, V. A., Efstathiou, A. M., Verykios, X. E. (1996), Reforming of Methane with Carbon Dioxide to

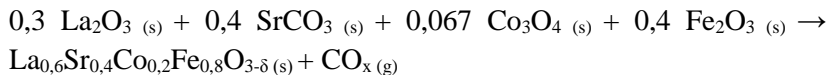
Synthesis Gas Over Supported Rhodium Catalysts, *Journal of Catalysis*, 158: 51-63.

LAMPIRAN A PERHITUNGAN

1. Perhitungan Reaktan

➤ Perhitungan Stoikiometri LSCF 6428

- Reaksi yang terjadi :



- Data berat molekul

$$\text{Mr La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta} = 222,8576 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr La}_2\text{O}_3 = 325,8 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr SrCO}_3 = 147,6 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr Co}_3\text{O}_4 = 240,7 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr Fe}_2\text{O}_3 = 159,6 \text{ g/mol}$$

- Massa produk yang diinginkan adalah 25 gram.
- Perhitungan mol LSCF 6428

$$\begin{aligned} \text{Mol produk yang diinginkan} &= \frac{\text{massa produk yang diinginkan}}{\text{Mr}} \\ &= \frac{25 \text{ g}}{222,8576 \text{ g/mol}} \\ &= 0,112 \text{ mol} \end{aligned}$$

- Perhitungan massa prekursor yang dibutuhkan

- La_2O_3

$$\begin{aligned} \text{Mol La}_2\text{O}_3 &= 0,3 \times 0,112 \text{ mol} \\ &= 0,033 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa La}_2\text{O}_3 &= \text{mol La}_2\text{O}_3 \times \text{Mr La}_2\text{O}_3 \\ &= 0,033 \text{ mol} \times 325,8 \text{ g/mol} \\ &= 10,967 \text{ g} \end{aligned}$$

- SrCO_3

$$\text{Mol SrCO}_3 = 0,4 \times 0,112 \text{ mol}$$

$$= 0,044 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa SrCO}_3 &= \text{mol SrCO}_3 \times \text{Mr SrCO}_3 \\ &= 0,044 \text{ mol} \times 147,6 \text{ g/mol} \\ &= 6,625 \text{ g} \end{aligned}$$

- Co_3O_4

$$\begin{aligned} \text{Mol Co}_3\text{O}_4 &= 0,067 \times 0,112 \text{ mol} \\ &= 0,007 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa Co}_3\text{O}_4 &= \text{mol Co}_3\text{O}_4 \times \text{Mr CoCO}_3 \\ &= 0,007 \text{ mol} \times 240,7 \text{ g/mol} \\ &= 1,800 \text{ g} \end{aligned}$$

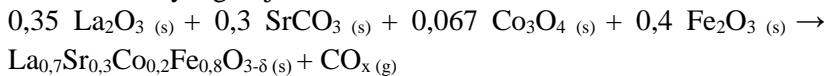
- Fe_2O_3

$$\begin{aligned} \text{Mol Fe}_2\text{O}_3 &= 0,4 \times 0,112 \text{ mol} \\ &= 0,044 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa Fe}_2\text{O}_3 &= \text{mol Fe}_2\text{O}_3 \times \text{Mr Fe}_2\text{O}_3 \\ &= 0,044 \text{ mol} \times 159,674 \text{ g/mol} \\ &= 7,163 \text{ g} \end{aligned}$$

➤ Perhitungan Stoikiometri LSCF 7328

- Reaksi yang terjadi



- Data berat molekul

$$\text{Mr La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta} = 227,916 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr La}_2\text{O}_3 = 325,8 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr SrCO}_3 = 147,6 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr Co}_3\text{O}_4 = 240,7 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr Fe}_2\text{O}_3 = 159,6 \text{ g/mol}$$

- Massa produk yang diinginkan adalah 25 gram.
- Perhitungan mol LSCF 7328

$$\begin{aligned}\text{Mol produk yang diinginkan} &= \frac{\text{massa produk yang diinginkan}}{Mr} \\ &= \frac{25 \text{ g}}{227,916 \text{ g/mol}} \\ &= 0,548 \text{ mol}\end{aligned}$$

- Perhitungan massa prekursor yang dibutuhkan

- La_2O_3

$$\begin{aligned}\text{Mol La}_2\text{O}_3 &= 0,35 \times 0,548 \text{ mol} \\ &= 0,191 \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Massa La}_2\text{O}_3 &= \text{mol La}_2\text{O}_3 \times \text{Mr La}_2\text{O}_3 \\ &= 0,191 \text{ mol} \times 325,8 \text{ g/mol} \\ &= 62,539 \text{ g}\end{aligned}$$

- SrCO_3

$$\begin{aligned}\text{Mol SrCO}_3 &= 0,3 \times 0,548 \text{ mol} \\ &= 24,285 \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Massa SrCO}_3 &= \text{mol SrCO}_3 \times \text{Mr SrCO}_3 \\ &= 24,285 \text{ mol} \times 147,6 \text{ g/mol} \\ &= 0,164 \text{ g}\end{aligned}$$

- Co_3O_4

$$\begin{aligned}\text{Mol Co}_3\text{O}_4 &= 0,067 \times 0,548 \text{ mol} \\ &= 0,036 \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Massa Co}_3\text{O}_4 &= \text{mol Co}_3\text{O}_4 \times \text{Mr Co}_3\text{O}_4 \\ &= 0,036 \text{ mol} \times 240,7 \text{ g/mol} \\ &= 8,800 \text{ g}\end{aligned}$$

- Fe_2O_3

$$\begin{aligned}\text{Mol Fe}_2\text{O}_3 &= 0,4 \times 0,548 \text{ mol} \\ &= 0,219 \text{ mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Massa Fe}_2\text{O}_3 &= \text{mol Fe}_2\text{O}_3 \times \text{Mr Fe}_2\text{O}_3 \\ &= 0,219 \text{ mol} \times 159,6 \text{ g/mol} \\ &= 35,012 \text{ g}\end{aligned}$$

➤ Perhitungan Stoikiometri LSM 73

- Reaksi yang terjadi



(g)

- Data berat molekul

$$\text{Mr La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3-\delta} = 226,486 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr La}_2\text{O}_3 = 325,8 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr SrCO}_3 = 147,6 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr MnCO}_3 = 115 \text{ g/mol}$$

- Massa produk yang diinginkan adalah 25 gram.
- Perhitungan mol LSM 73

$$\begin{aligned} \text{Mol produk yang diinginkan} &= \frac{\text{massa produk yang diinginkan}}{\text{Mr}} \\ &= \frac{25 \text{ g}}{226,486 \text{ g/mol}} \\ &= 0,110 \text{ mol} \end{aligned}$$

- Perhitungan massa prekursor yang dibutuhkan

- La_2O_3

$$\begin{aligned} \text{Mol La}_2\text{O}_3 &= 0,35 \times 0,110 \text{ mol} \\ &= 0,038 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa La}_2\text{O}_3 &= \text{mol La}_2\text{O}_3 \times \text{Mr La}_2\text{O}_3 \\ &= 0,038 \text{ mol} \times 325,8 \text{ g/mol} \\ &= 12,586 \text{ g} \end{aligned}$$

- SrCO_3

$$\begin{aligned} \text{Mol SrCO}_3 &= 0,3 \times 0,110 \text{ mol} \\ &= 0,033 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa SrCO}_3 &= \text{mol SrCO}_3 \times \text{Mr SrCO}_3 \\ &= 0,033 \text{ mol} \times 147,6 \text{ g/mol} \\ &= 4,887 \text{ g} \end{aligned}$$

- MnCO_3

$$\text{Mol MnCO}_3 = 1 \times 0,110 \text{ mol}$$

$$= 0,110 \text{ mol}$$

$$\text{Massa Co}_3\text{O}_4 = \text{mol Co}_3\text{O}_4 \times \text{Mr Co}_3\text{O}_4$$

$$= 0,110 \text{ mol} \times 115 \text{ g/mol}$$

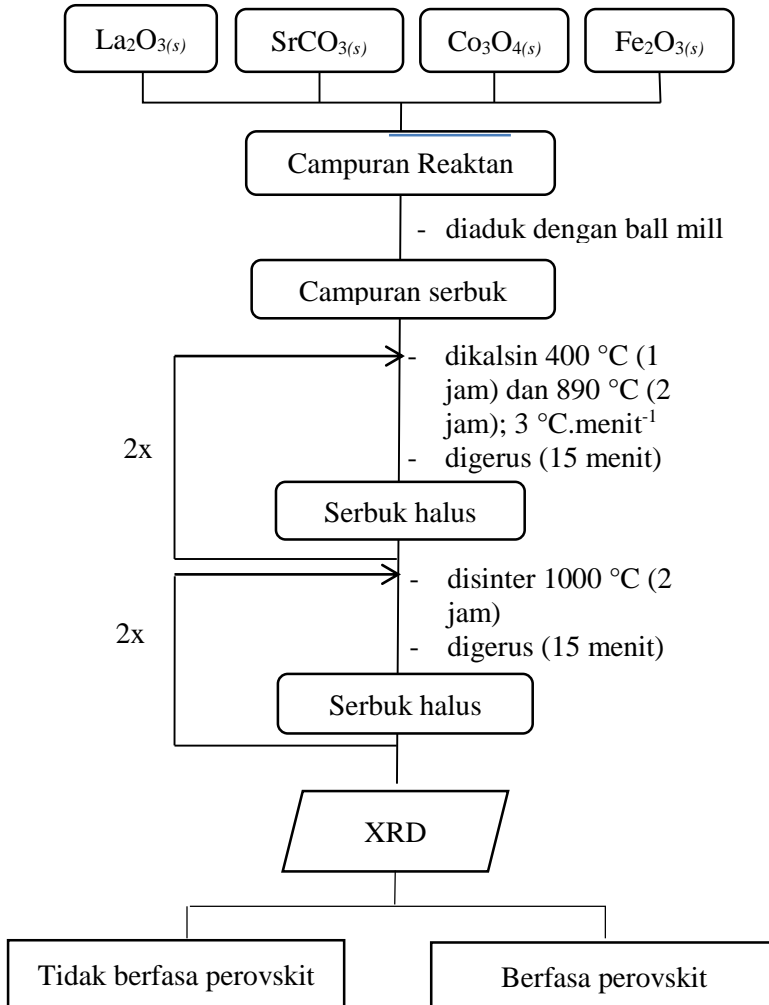
$$= 12,693 \text{ g}$$

LAMPIRAN B

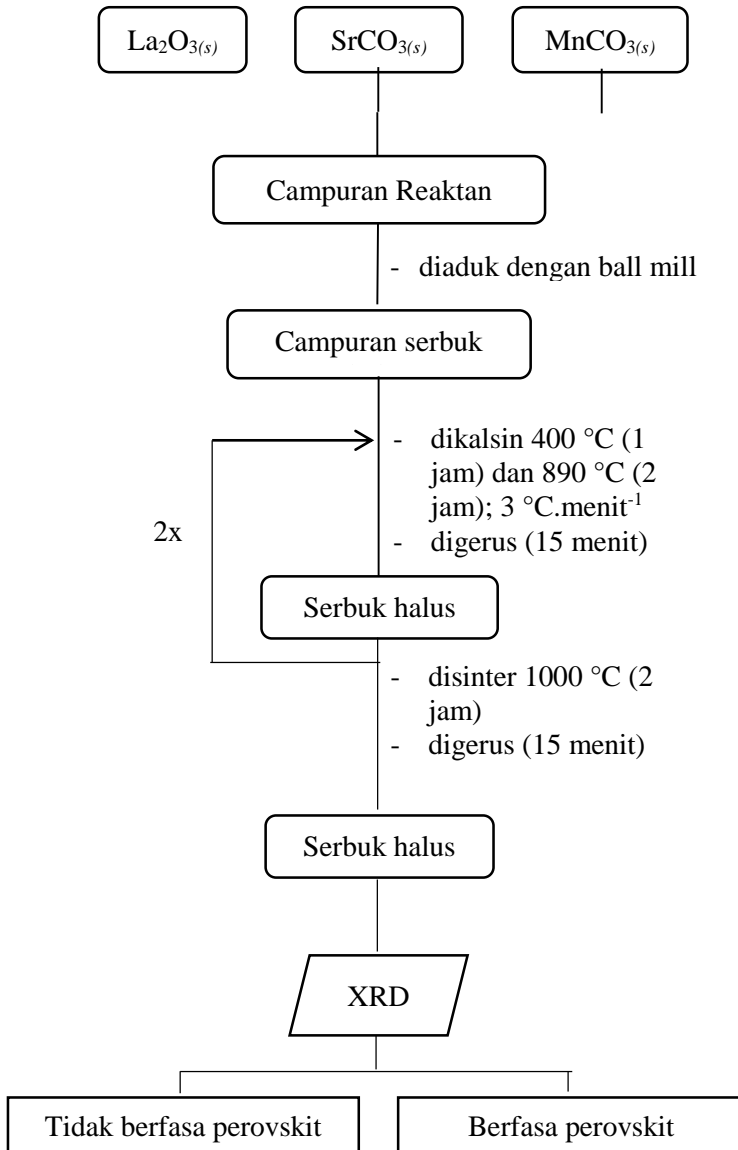
SKEMA KERJA

1. Sintesis Oksida Perovskit

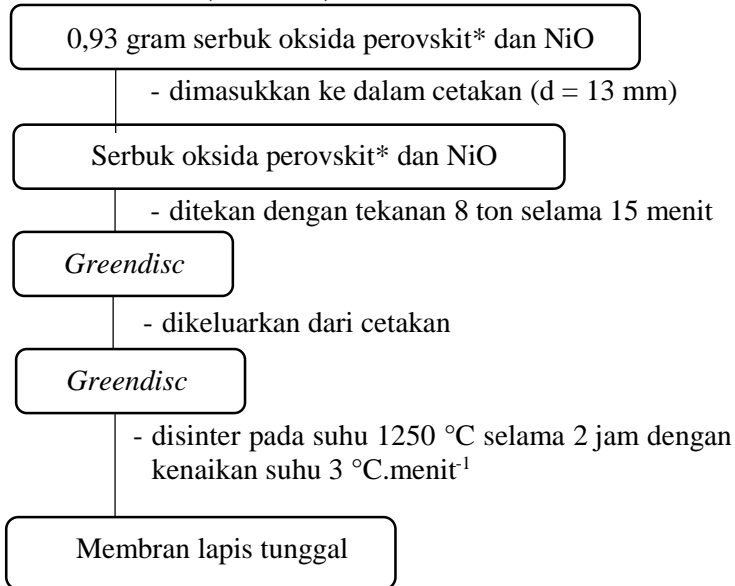
- LSCF 6428 dan LSCF 7328



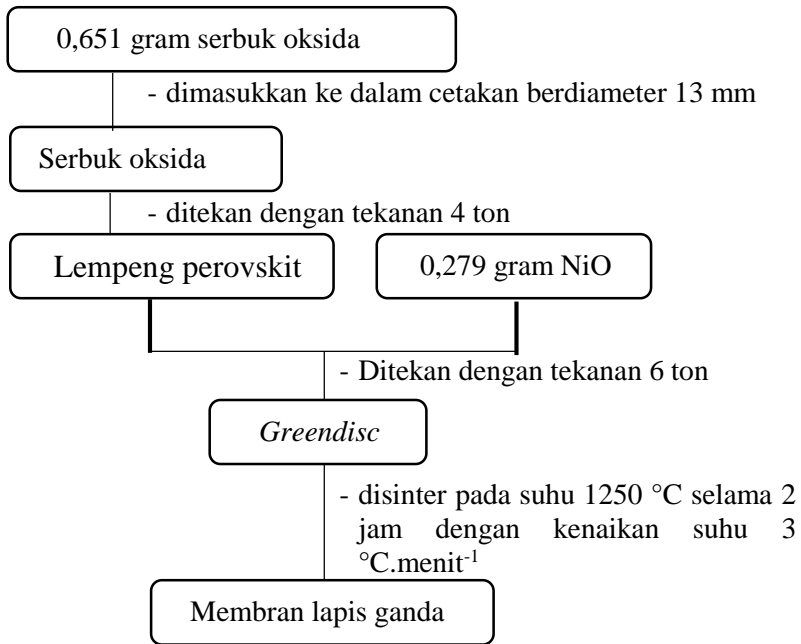
- **LSM 73**



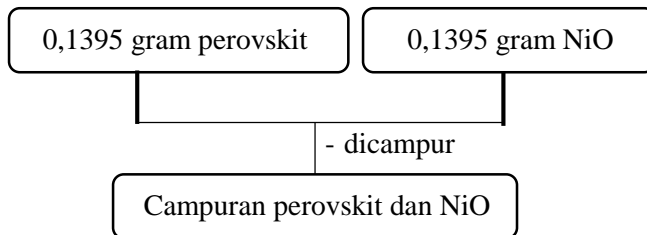
2. Pembuatan Membran Lapis Tunggal Perovskit LSCF 6428, LSCF 7328, LSM 73, NiO

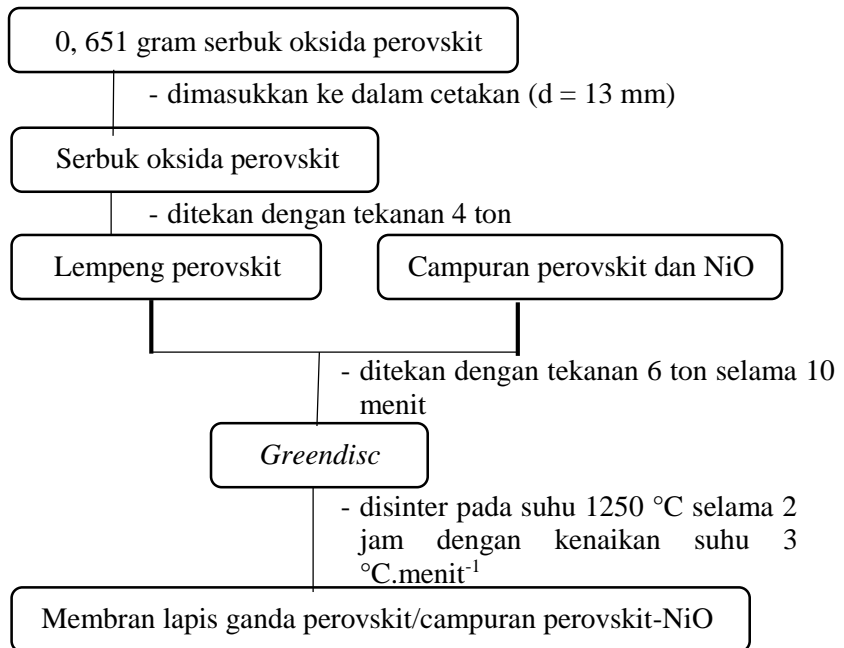


3. Pembuatan Membran Lapis Ganda Perovskit/NiO

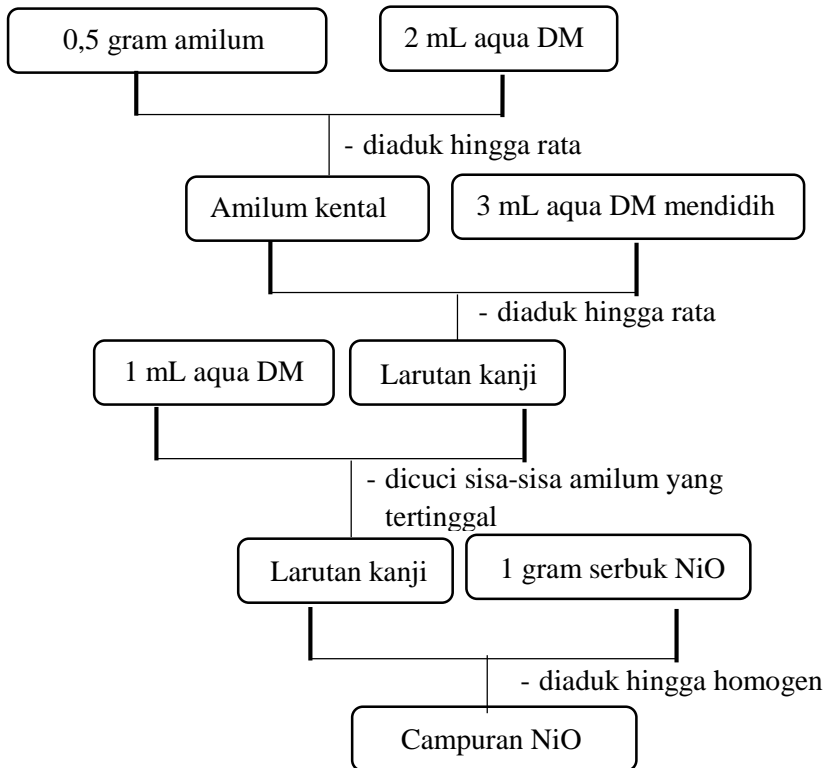


4. Pembuatan Membran Lapis Ganda Perovskit dan Campuran Perovskit – NiO



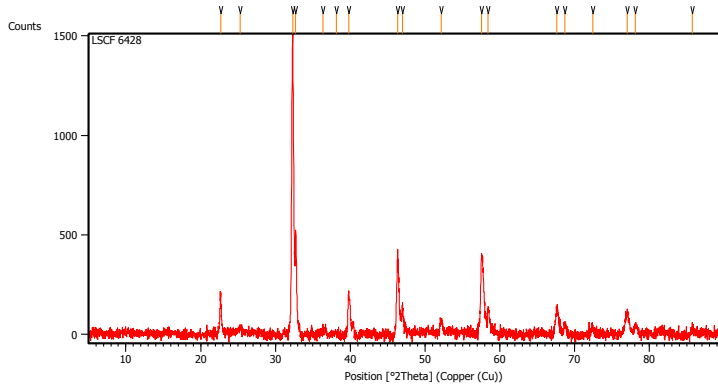


5. Pembuatan Membran Perovskit Terlapisi NiO

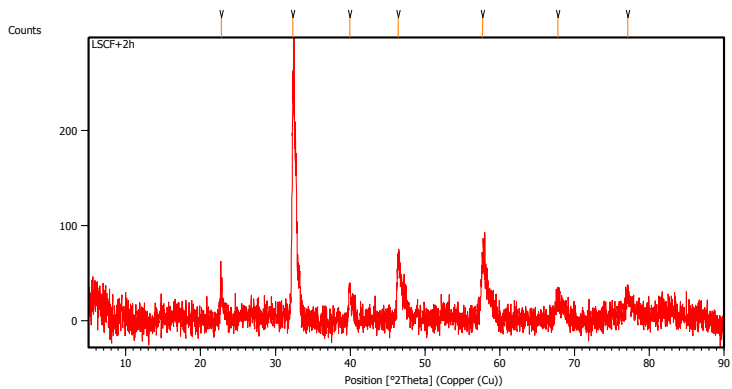


LAMPIRAN C DATA PENDUKUNG

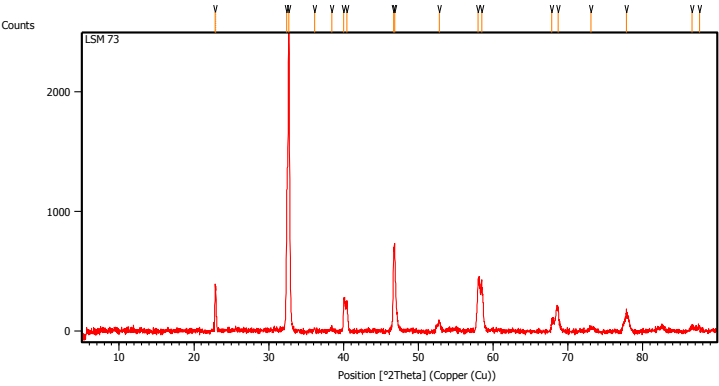
1. Hasil XRD 1.1 LSCF 6428



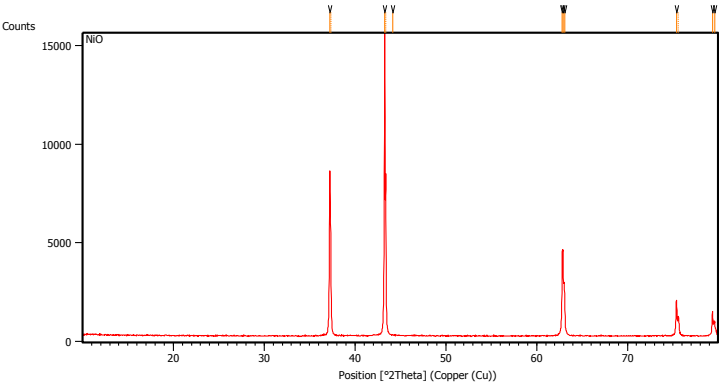
1.2 LSCF 7328



1.3 LSM 73

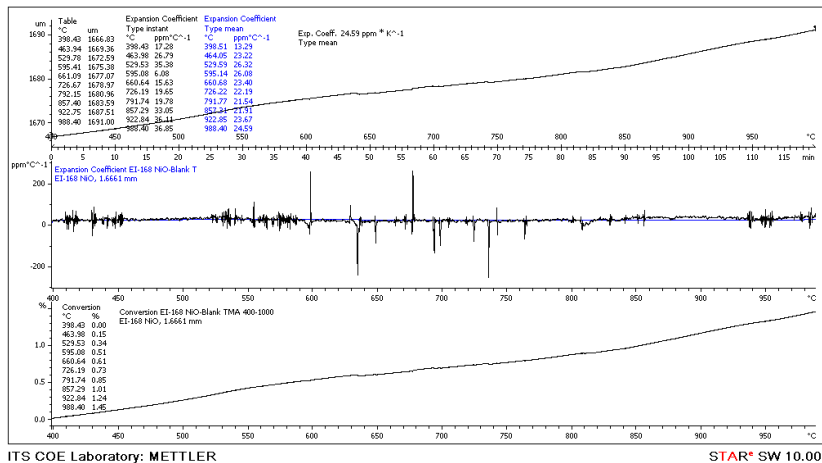


1.4 NiO

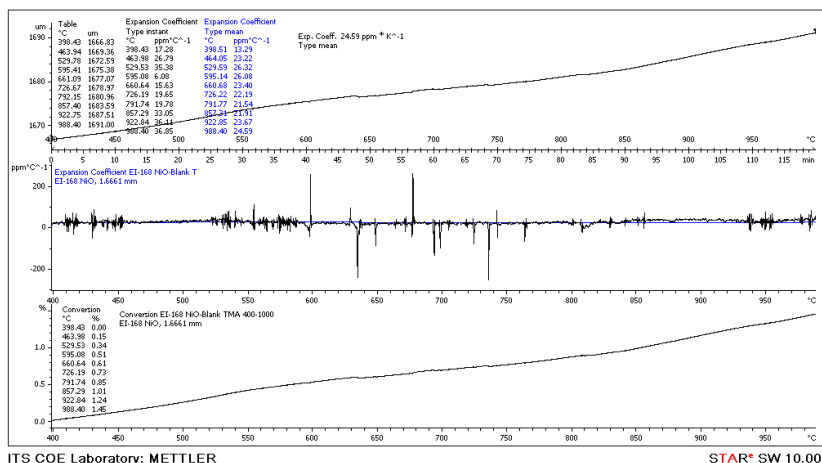


2. Hasil TMA

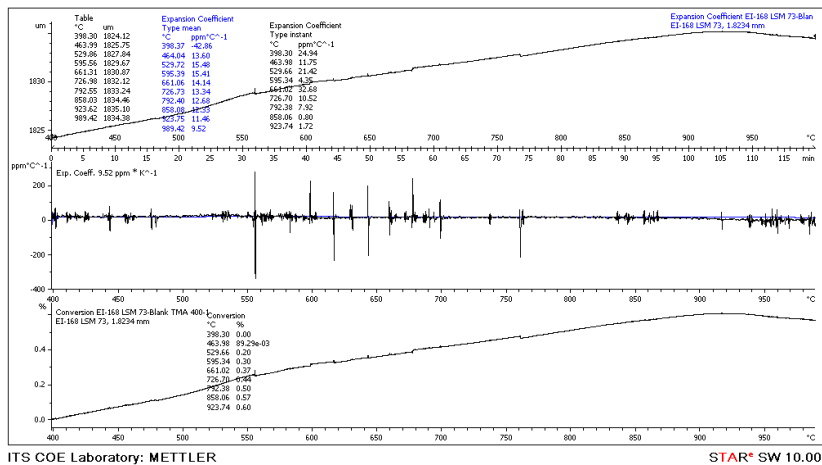
2.1 LSCF 6428



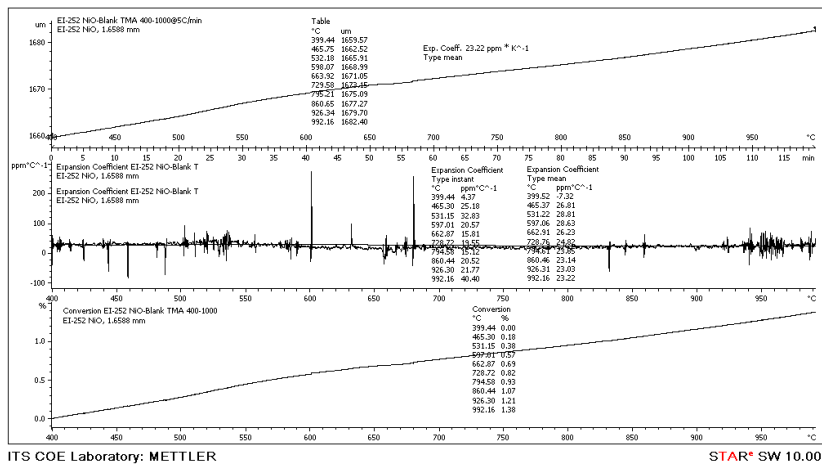
2.2 LSCF 7328



2.3 LSM 73

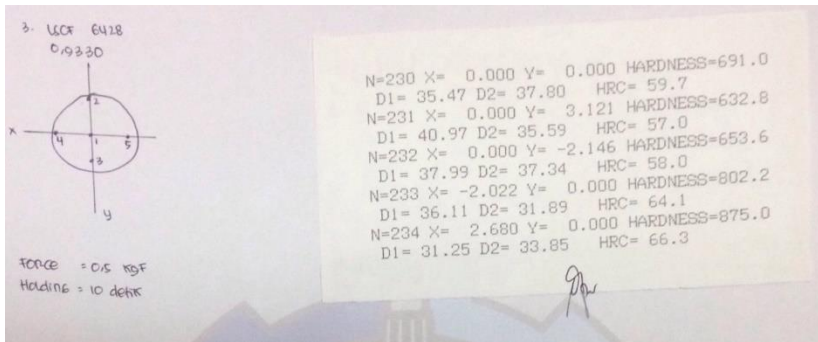


2.4 NiO

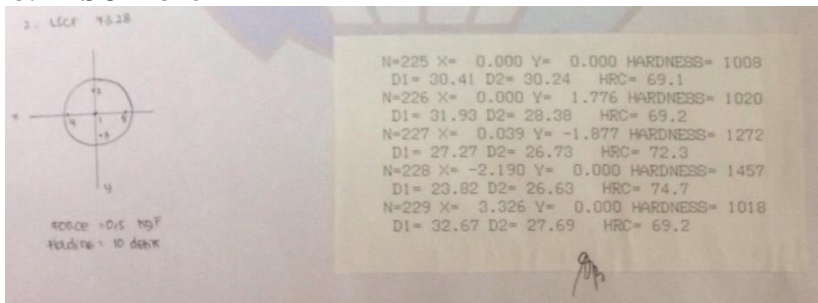


3. Hasil Uji Kekerasan

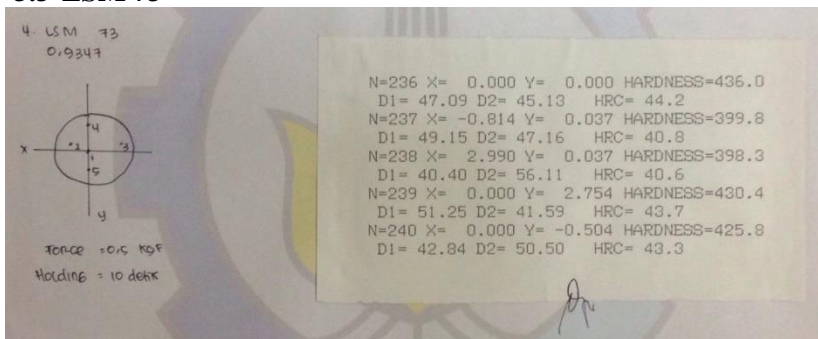
3.1 LSCF 6428



3.2 LSCF 7328



3.3 LSM 73

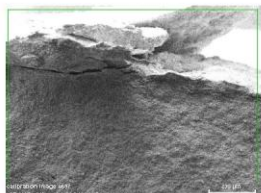


4. Hasil SEM-EDX

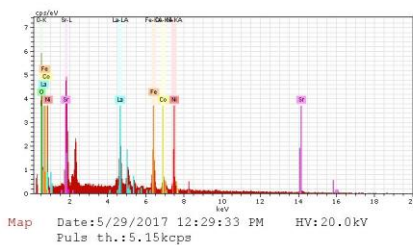
4.1 Membran Lapis Ganda Campuran Perovskit – NiO / Perovskit dan

4.1.1 LSCF 6428-NiO/LSCF 6428

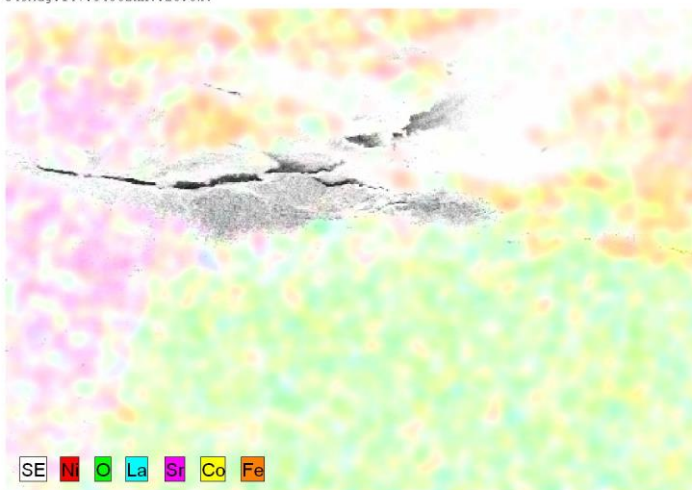
Application Note



calibration image 4697 Date: 5/29/2017
12:24:12 PM Image size: 512 x
384 Mag: 147.54002x HV: 20.0kV



calibration image 21 3685 Date: 5/29/2017 12:29:34 PM Image size: 497 x
349 Mag: 147.54002x HV: 20.0kV

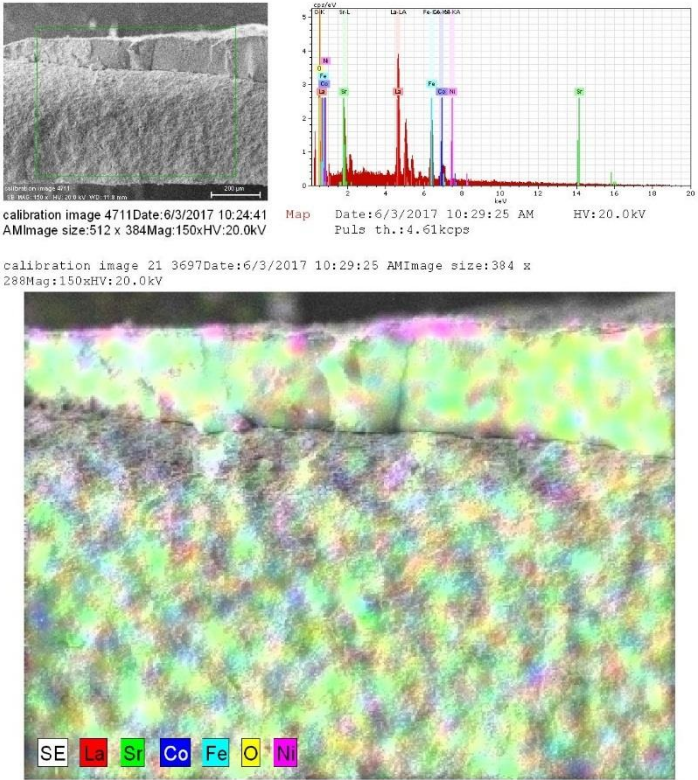


5/29/2017

2. Page

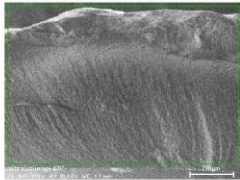
4.1.2 LSCF 7328-NiO/LSCF 7328

Application Note

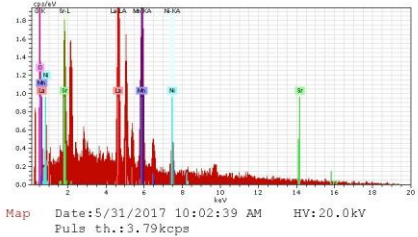


4.1.3 LSM 73-NiO/LSM 73

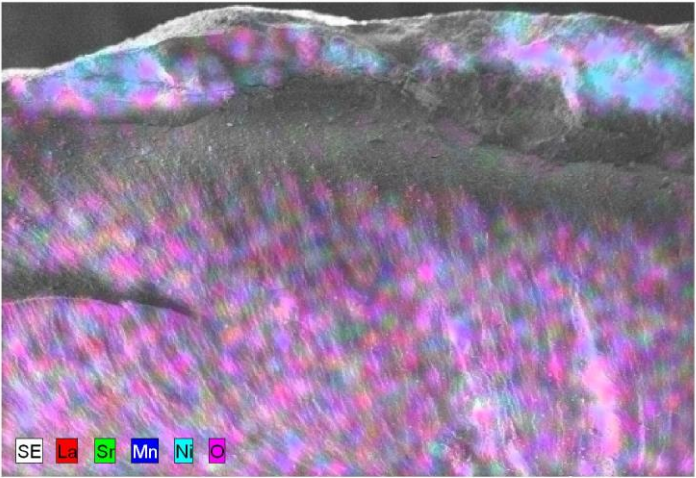
Application Note



calibration image
4707Date:5/31/2017 10:01:01
AMImage size:512 x
384Mag:150xHV:20.0kV



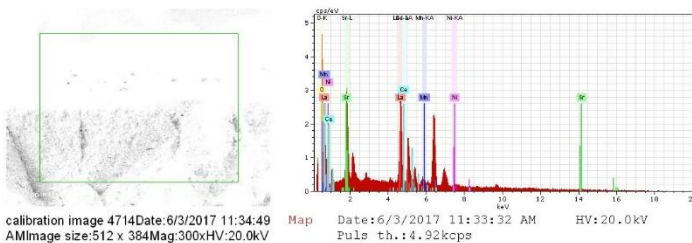
calibration image 21 3693Date:5/31/2017 10:02:39 AMImage size:498 x
341Mag:150xHV:20.0kV



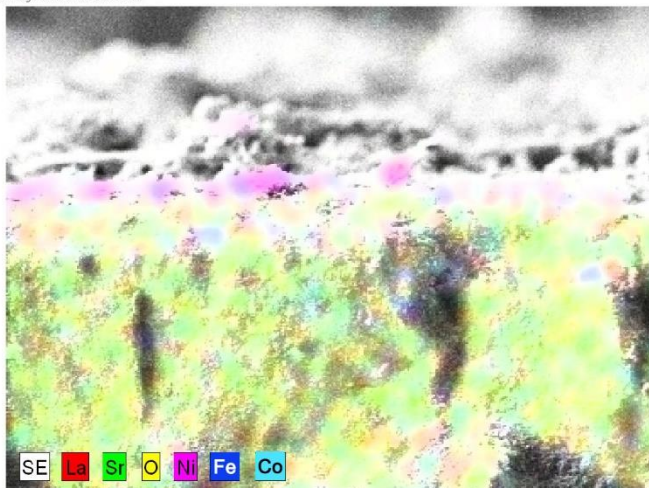
4.2 Membran Lapis Ganda NiO/Perovskit dengan Penambahan Agen Perekat

4.2.1 NiO/LSCF 6428

Application Note



calibration image 21 3700 Date: 6/3/2017 11:33:33 AMImage size: 384 x
288 Mag: 300x HV: 20.0kV

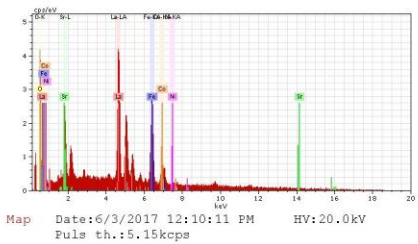
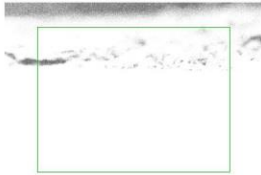


6/3/2017

2. Page

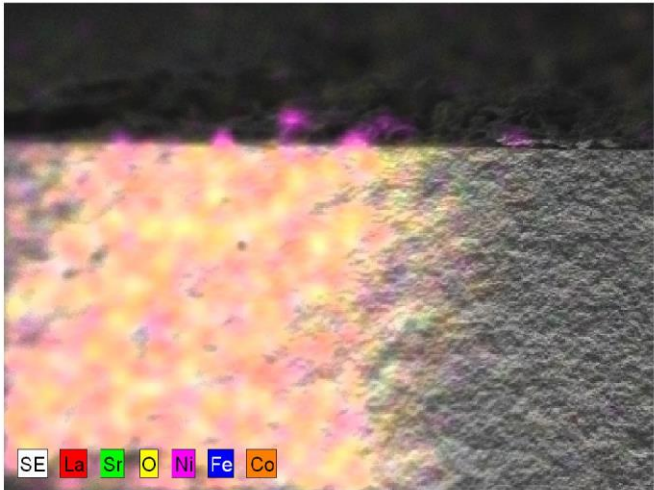
4.2.2 NiO/LSCF 7328

Application Note



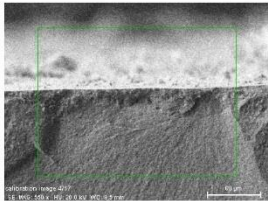
calibration image 4716Date:6/3/2017 12:10:57
PMImage size:512 x
384Mag:287.77924xHV:20.0kV

calibration image 21 3703Date:6/3/2017 12:10:11 PMImage size:384 x
288Mag:287.77924xHV:20.0kV

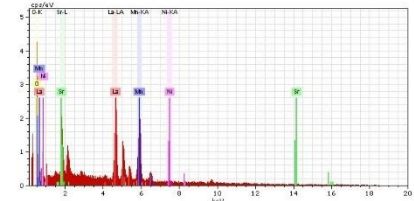


4.2.3 NiO/LSM 73

Application Note

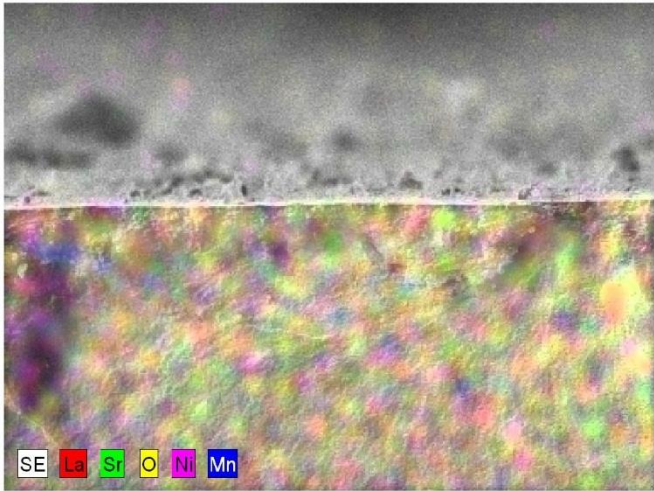


calibration image 4717Date:6/3/2017 12:24:47
PMImage size:512 x 384Mag:550xHV:20.0kV



Map Date:6/3/2017 12:26:59 PM HV:20.0kV
Puls th.:3.57kcps

calibration image 21 3704Date:6/3/2017 12:27:00 PMImage size:384 x
288Mag:550xHV:20.0kV



BIODATA PENULIS



Penulis dilahirkan di Nganjuk, 16 Oktober 1994 mempunyai nama lengkap Mutya Sandei Sahasrikirana. Penulis biasa dipanggil dengan panggilan Mutya. Penulis merupakan anak bungsu dari tiga bersaudara dari pasangan Bapak Sutomo dan Ibu Sunarti. Pendidikan yang telah ditempuh oleh penulis yaitu SDN Kauman II Nganjuk pada tahun 2007, SMPN 1 Nganjuk pada tahun 2010, SMAN 2 Kediri pada tahun 2013. Kemudian penulis diterima di Jurusan Kimia ITS melalui jalur SNMPTN dengan NRP 1413100011. Penulis aktif dalam beberapa organisasi. Pada tahun kedua dan ketiga perkuliahan, penulis bergabung dalam Kementrian Sosial Masyarakat BEM ITS 2014/2015 dan 2015/2016 sebagai koordinator *Community Service*. Penulis pernah melakukan kerja praktik di Instalasi Pengolahan Air Minum Ngagel PDAM Kota Surabaya. Pada tahun ketiga penulis bergabung dalam Himpunan Mahasiswa Kimia (HIMKA) sebagai sekretaris departemen Riset dan Teknologi 2015/2016. Penulis mulai bergabung dalam kelompok penelitian Kimia Material dan Energi pada tahun keempat dan mulai mengerjakan penelitiannya dibawah bimbingan bapak Hamzah Fansuri, Ph.D. dan bapak Wahyu Prasetyo Utomo, M.Si. Penulis dapat dihubungi melalui email mutyasandeis@gmail.com.